



CM 2553M

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 100 03 429 A 1

51 Int. Cl. 7:
C 11 D 17/00
C 11 D 1/83

21 Aktenzeichen: 100 03 429.2
22 Anmeldetag: 26. 1. 2000
43 Offenlegungstag: 7. 9. 2000

DE 100 03 429 A 1

66 Innere Priorität:

| | |
|---------------|--------------|
| 199 09 271. 0 | 03. 03. 1999 |
| 199 27 559. 9 | 16. 06. 1999 |
| 199 32 205. 8 | 09. 07. 1999 |
| 199 32 568. 5 | 13. 07. 1999 |
| 199 60 072. 4 | 13. 12. 1999 |

71 Anmelder:

Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

72 Erfinder:

Erfinder wird später genannt werden

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Wasch- oder Reinigungsmittelportion mit kontrollierter Wirkstofffreisetzung

- 57 Die vorliegende Erfindung beschreibt Wasch- oder Reinigungsmittelportionen, welche aus mehreren abgemessenen Teilmengen bestehen, die sich in zeitlich nacheinander ablaufenden Wasch- oder Reinigungsgängen lösen. Vorzugsweise wird die Löseverzögerung mindestens einer abgemessenen Teilmenge durch eine Beschichtung erreicht, die sich pH-Wert-abhängig löst.

DE 100 03 429 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittel, die über ein System verfügen, das eine kontrollierte Freisetzung mindestens eines Wirkstoffs im Wasch-, Spül-, Reinigungs- und Nachbehandlungsprozeß erlaubt, sowie Verfahren zur Herstellung der Mittel.

Aus dem Stand der Technik ist es bekannt, die Leistung und insbesondere die Verbraucherfreundlichkeit und Anwendungseigenschaften von Wasch- und Reinigungsmitteln dadurch zu verbessern, dass eine gesteuerte Freisetzung von Wirkstoffen während der Anwendung erfolgt. So wird beispielsweise die temperaturgesteuerte Freisetzung von Wirkstoffen beschrieben, welche die gezielte Freisetzung von Aktivstoffen wie Tensiden, Bleichmittel, Soil Release Polymeren und dergleichen entweder im Hauptwasch-, Spül- oder Reinigungsgang oder sogar im Nachbehandlungsgang, beispielsweise im Klarspülgang beim maschinellen Geschirrspülen ermöglichen.

Mehrfach beschrieben wurde dabei der Einsatz von Paraffinen, welche einen Schmelzpunkt oberhalb von 50°C aufweisen. Ein Produkt des Marktes nutzt einen Paraffinkern, um ein Klarspültensid nicht bereits im Reinigungsgang, sondern erst im Klarspülgang einer Geschirrspülmaschine freizusetzen.

Nachteilig an der temperaturgesteuerten Freisetzung von Wirkstoffen ist lediglich, dass es bei typischerweise in Haushalten verwendeten Wasch- und Geschirrspülmaschinen eine größere Anzahl von Programmen gibt, die sich insbesondere in Temperatur- und Zeitverlauf signifikant unterscheiden. Beispielsweise weisen die heute am häufigsten in Geschirrspülmaschinen verwendeten Programme Spitzentemperaturen im Reinigungsgang von 50 bis 60°C bzw. 60 bis 70°C auf, wobei die exakte Höhe der Temperatur je nach Hersteller und Maschinentyp verschieden sein kann. So gut eine temperaturgesteuerte Wirkstofffreisetzung an sich funktioniert, so ist die erzielte Wirkung heute noch vom Typ der benutzten Maschine und vom Verbraucherverhalten abhängig.

Im Gegensatz zum Stand der Technik wird mit der Erfindung das Ziel verfolgt, der Tatsache Rechnung zu tragen, daß eine Komponente einer Wasch- oder Reinigungsmittel-Zubereitung in einem Waschgang oder Reinigungsgang benötigt wird oder wünschenswert ist, in einem anderen jedoch nicht, oder daß eine bestimmte Komponente einer Wasch- oder Reinigungsmittel-Zubereitung nicht bei allen Temperaturen eines Wasch- oder Reinigungsvorgangs gleich gut wirkt und zur Sicherstellung einer optimalen Wirkung der Flotte bei der Temperatur zudosiert werden sollte, die dem Wirkungsoptimum entspricht. Dies gilt beispielsweise für Enzyme, die regelmäßig ein Wirkungsoptimum bei einer bestimmten Temperatur haben, oder für Bleichaktivatoren, die in eine Wasch- oder Reinigungsmittel-Zubereitung eingearbeitet werden, um beim Waschen oder Reinigen bei Temperaturen von 60°C oder darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erzielen. In vergleichbarer Weise ist die Präsenz von Weichspülern beim Waschen oder von Klarspülern beim Spülen erst in einem dem eigentlichen Wasch- oder Reinigungsgang nachgelagerten Weich- oder Klarspül-Gang erwünscht; derartige Komponenten werden also normalerweise der Wasch- oder Reinigungsmittel-Formulierung oder -Portion, die in einem Vorwasch-, Vorspül-, Hautwasch- oder Hauptspülgang zum Einsatz kommt, nicht zugesetzt.

Aufgabe der Erfindung war, eine sinnvolle Trennung der Komponenten oder Gruppen von Komponenten einer Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion in einer Weise herbeizuführen, daß die Einzelkomponenten einander in ihrer Wirksamkeit und/oder Stabilität nicht beeinträchtigen und – im Fall eines aus mehreren Schritten mit getrennten Wasch- oder Reinigungsflotten bestehenden automatisierten Wasch- oder Reinigungsvorgangs – die Einzelkomponenten oder dem Wasch- bzw. Reinigungsgang angepaßte Gruppen von Einzelkomponenten jeweils in dem Schritt in die Flotte abgegeben werden, in dem sie die optimale Wirkung entfalten. Dabei sollten einer weiteren Aufgabe entsprechend die Bedingungen, unter denen die einzelnen Komponenten oder Gruppen von Komponenten einer Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion in die Flotte abgegeben werden, durch physikalische Maßnahmen des Wasch- oder Reinigungsgangs steuerbar sein, wobei der Steuermechanismus nicht oder nicht allein der Temperaturregung unterliegt.

Überraschend wurde nun gefunden, daß ein sogenannter "controlled release-Effekt" erreicht und Komponenten einer Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion zu genau steuerbaren Zeitpunkten eines Wasch- oder Reinigungsgangs in die Flotte freigesetzt werden können und damit ein optimales Wasch- oder Reinigungsergebnis erzielt werden kann, wenn die Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion ein wenigstens eine der abgemessenen Mengen einer waschaktiven Zubereitung umfassendes Material enthält, das diese abgemessene Menge unter den Bedingungen eines zeitlich früher ablaufenden Wasch- oder Spülgangs gegen vorzeitige Auflösung schützt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion, insbesondere zur Beschickung einer Wasch- oder Geschirrspülmaschine für einen in einer wäßrigen Phase stattfindenden Programmablauf, enthaltend

- eine erste abgemessene Menge einer wasch- oder reinigungsaktiven Zubereitung, die in einem zeitlich früher ablaufenden Wasch- oder Spülgang eingesetzt wird;
- eine zweite abgemessene Menge einer wasch- oder reinigungsaktiven Zubereitung, die in einem zeitlich später ablaufenden Wasch- oder Spülgang eingesetzt wird,

wobei die zweite abgemessene Menge unter den Bedingungen des zeitlich früher ablaufenden Wasch- oder Spülgangs gegen vorzeitige Auflösung geschützt ist.

Betrachtet man den Prozeß des maschinellen Geschirrsreinigens, so liegt während des Reinigens der pH-Wert der Spülflotte bei etwa 10. Dementsprechend sind die wesentlichen im Markt erhältlichen Produkte für das maschinelle Geschirrspülen alkalihaltig. Analoges gilt für die Mehrzahl der wesentlichen im Markt befindlichen maschinellen Waschmittel.

Insbesondere wird bei der überwiegenden Mehrzahl der maschinellen Geschirrspülmaschinen und ihrer unterschiedlichen Reinigungsprogramme die Spülflotte nach dem Reinigungsgang abgepumpt und durch Frischwasser ersetzt. Dabei kommt es, unabhängig von der Temperatur des Wassers, zu einem Abfall des pH-Werts um etwa 1 bis 2 pH-Einheiten. Der genaue Wert des pH-Abfalls ist hierbei von der in der Maschine verbleibenden Restlaugenmenge abhängig, die bei etwa 2% liegt.

Es hat sich nun gezeigt, dass eine pH-Wertänderung dazu genutzt werden kann, Wirkstoffe gezielt freizusetzen.

In einer Ausführungsform der Erfindung werden dabei solche (physiko-)chemischen Schalter eingesetzt, welche bei einer Änderung des pH-Werts der Anwendungsflotte eine Änderung der physikalisch-chemischen Eigenschaften erfahren. Insbesondere ist es dabei bevorzugt, dass solche Substanzen als (physiko-)chemische Schalter eingesetzt werden, die infolge einer in der Anwendungsflotte auftretenden Änderung des pH-Werts eine erhöhte Löslichkeit in Wasser aufweisen. Alternativ oder zusätzlich sind solche Schaltersubstanzen bevorzugt, die bei der entsprechenden Änderung des pH-Werts der Anwendungsflotte eine Änderung, insbesondere eine Abnahme der Diffusionsdichte aufweisen. Vorteilhaft sind dabei Mittel, insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel, die eine Substanz als (physiko-)chemischen Schalter enthalten, die bei einer in der Anwendungsflotte auftretenden Änderung des pH-Werts im Bereich von 11 bis 6, vorzugsweise von 10 bis 7 eine Änderung ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften erfährt und dabei vorzugsweise bei einem abnehmenden pH-Wert im Bereich von 10 bis 7, insbesondere von 10 bis 8, eine erhöhte Löslichkeit in Wasser und/oder eine Abnahme der Diffusionsdichte aufweist.

Erfindungsgemäß bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen sind daher dadurch gekennzeichnet, daß die zweite abgemessene Menge unter den pH-Bedingungen des zeitlich früher ablaufenden Wasch- oder Spülgangs gegen vorzeitige Auflösung geschützt ist.

Vorzugsweise wird die Lösverzögerung der zweiten abgemessenen Menge durch Beschichtung erreicht. Wasch- oder Reinigungsmittelportionen, bei denen die zweite abgemessene Menge durch ein gewünschtenfalls mehrschichtiges Material gegen vorzeitige Auflösung geschützt ist, sind dabei bevorzugt.

Die bevorzugt als Beschichtungsmaterialien eingesetzten Stoffe werden weiter unten ausführlich beschrieben.

Die Herstellung bevorzugter Teilmengen der erfindungsgemäßen Portionen erfolgt durch Preßvorgänge, insbesondere Tablettierung, Walzenkompaktierung, Extrusion, Kalandrierung oder Pelletierung. Wasch- oder Reinigungsmittelportionen, bei denen die zweite abgemessene Menge einer wasch- oder reinigungsaktiven Zubereitung ein Preßkörper ist, sind erfindungsgemäß bevorzugt. Nähere Angaben zu dem besonders bevorzugten Tablettierverfahren für die Herstellung der zweiten abgemessenen Menge finden sich weiter unten.

Die zweite abgemessene Menge der erfindungsgemäßen Portion(en) enthält vorzugsweise Stoffe, welche in einem zeitlich später ablaufenden Wasch- oder Reinigungsgang eine besondere Wirkung entfalten und bei bislang üblichen Mitteln mittels spezieller Vorrichtungen nachdosiert werden müssen. Hier sind insbesondere Wasch- oder Reinigungsmittelportionen bevorzugt, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die zweite abgemessene Menge einer wasch- oder reinigungsaktiven Zubereitung Tensid(e), vorzugsweise nichtionische(s) Tensid(e) in Mengen von 0,5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 2,5 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt von 5 bis 60 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf die zweite abgemessene Menge, enthält.

Auch Wasch- oder Reinigungsmittelportionen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die zweite abgemessene Menge einer wasch- oder reinigungsaktiven Zubereitung Avivagemittel, vorzugsweise kationische(s) Tensid(e) in Mengen von 0,5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 2,5 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt von 5 bis 60 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf die zweite abgemessene Menge, enthält, sind bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung.

Ebenso sind Wasch- oder Reinigungsmittelportionen, bei denen die zweite abgemessene Menge einer wasch- oder reinigungsaktiven Zubereitung Bleichmittel, vorzugsweise Natriumpercarbonat und/oder Halogenbleichmittel in Mengen von 0,5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 2,5 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt von 5 bis 60 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf die zweite abgemessene Menge, enthält, bevorzugt.

Bevorzugt sind auch Wasch- oder Reinigungsmittelportionen, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß die zweite abgemessene Menge einer wasch- oder reinigungsaktiven Zubereitung Acidifizierungsmittel, vorzugsweise aus der Gruppe der organischen Di- und/oder Tricarbonsäuren unter besonderer Bevorzugung von Citronensäure, in Mengen von 0,5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 2,5 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt von 5 bis 60 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf die zweite abgemessene Menge, enthält.

Die genannten Stoffe und Stoffklassen werden weiter unten ausführlich beschrieben und können selbstverständlich auch Bestandteil der ersten abgemessenen Menge sein. Hierbei können besondere Effekte dadurch erzielt werden, daß die erste abgemessene Menge und die zweite abgemessene Menge denselben Wirkstoff in unterschiedlichen Mengen enthalten.

Besonders bevorzugt ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung, wenn die zweite abgemessene Menge aus

- a) 30 bis 90 Gew.-% eines oder mehrerer Trägermaterialien,
- b) 5 bis 40 Gew.-% einer oder mehrerer Hüllsubstanzen mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 30°C,
- c) 5 bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer Aktivstoffe sowie
- d) 0 bis 10 Gew.-% weiteren Wirk- und Hilfsstoffen

besteht.

Die wichtigsten Inhaltsstoffe dieser bevorzugten zweiten Menge werden nachfolgend beschrieben. Als Trägerstoffe a) kommen sämtliche bei Raumtemperatur festen Substanzen in Frage. Üblicherweise wird man dabei Stoffe auswählen, die im Reinigungsgang eine zusätzliche Wirkung entfalten, wobei sich Gerüststoffe besonders anbieten. In bevorzugten Ausführungsformen sind als Trägermaterialien Stoffe aus der Gruppe der wasserlöslichen Wasch- und Reinigungsmittel-Inhaltsstoffe, vorzugsweise der Carbonate, Hydrogencarbonate, Sulfate, Phosphate und der bei Raumtemperatur festen organischen Oligocarbonsäuren in Mengen von 55 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise von 60 bis 80 Gew.-% und insbesondere von 65 bis 75 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht, enthalten.

An die Hüllsubstanzen, die in der erfindungsgemäß bevorzugten zweiten Menge eingesetzt werden, werden verschiedene Anforderungen gestellt, die zum einen das Schmelzbeziehungsweise Erstarrungsverhalten, zum anderen jedoch auch die Materialeigenschaften der Umhüllung im erstarrten Zustand, d. h. in der zweiten abgemessenen Menge betreffen. Diese zweite abgemessene Menge wird nachfolgend als "Klarspülerpartikel" bezeichnet, wobei der Begriff keinerlei Einschränkung bezüglich Größe und/oder Genese dieses Partikels bzw. dieser Partikel bedeuten soll. Auf die vorstehen-

den Ausführungsformen zu bevorzugten abgemessenen zweiten Mengen (Preßkörper) wird nochmals ausdrücklich verwiesen.

Da die Klarspülerpartikel bei Transport oder Lagerung dauerhaft gegen Umgebungseinflüsse geschützt sein sollen, muß die Hüllsubstanz eine hohe Stabilität gegenüber beispielsweise bei Verpackung oder Transport auftretenden Stoßbelastungen aufweisen. Die Hüllsubstanz sollte also entweder zumindest teilweise elastische oder zumindest plastische Eigenschaften aufweisen, um auf eine auftretende Stoßbelastung durch elastische oder plastische Verformung zu reagieren und nicht zu zerbrechen. Die Hüllsubstanz sollte einen Schmelzbereich (Erstarrungsbereich) in einem solchen Temperaturbereich aufweisen, bei dem die zu umhüllenden Aktivstoffe keiner zu hohen thermischen Belastung ausgesetzt werden. Andererseits muß der Schmelzbereich jedoch ausreichend hoch sein, um bei zumindest leicht erhöhter Temperatur noch einen wirksamen Schutz für die eingeschlossenen Aktivstoffe zu bieten. Erfindungsgemäß weisen die Hüllsubstanzen einen Schmelzpunkt über 30°C auf.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die Hüllsubstanz keinen scharf definierten Schmelzpunkt zeigt, wie er üblicherweise bei reinen, kristallinen Substanzen auftritt, sondern einen unter Umständen mehrere Grad Celsius umfassenden Schmelzbereich aufweist.

Die Hüllsubstanz weist vorzugsweise einen Schmelzbereich auf, der zwischen etwa 45°C und etwa 75°C liegt. Das heißt im vorliegenden Fall, daß der Schmelzbereich innerhalb des angegebenen Temperaturintervalls auftritt und bezeichnet nicht die Breite des Schmelzbereichs. Vorzugsweise beträgt die Breite des Schmelzbereichs wenigstens 1°C, vorzugsweise etwa 2 bis etwa 3°C.

Die oben genannten Eigenschaften werden in der Regel von sogenannten Wachsen erfüllt. Unter "Wachsen" wird eine Reihe natürlicher oder künstlich gewonnener Stoffe verstanden, die in der Regel über 40°C ohne Zersetzung schmelzen und schon wenig oberhalb des Schmelzpunktes verhältnismäßig niedrigviskos und nicht fadenziehend sind. Sie weisen eine stark temperaturabhängige Konsistenz und Löslichkeit auf.

Nach ihrer Herkunft teilt man die Wachse in drei Gruppen ein, die natürlichen Wachse, chemisch modifizierte Wachse und die synthetischen Wachse.

Zu den natürlichen Wachsen zählen beispielsweise pflanzliche Wachse wie Candelillawachs, Carnaubawachs, Japanwachs, Espartograswachs, Korkwachs, Guarumawachs, Reiskeimölwachs, Zuckerrohrwachs, Ouricurywachs, oder Montanwachs, tierische Wachse wie Bienenwachs, Schellackwachs, Walrat, Lanolin (Wollwachs), oder Bürzelfett, Mineralwachs wie Ceresin oder Ozokerit (Erdwachs), oder petrochemische Wachse wie Petrolatum, Paraffinwachs oder Mikrowachs.

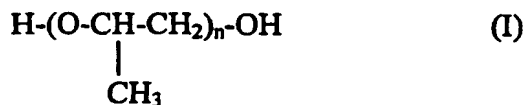
Zu den chemisch modifizierten Wachsen zählen beispielsweise Hartwachs wie Montanesterwachs, Sassolwachs oder hydrierte Jojobawachs.

Unter synthetischen Wachsen werden in der Regel Polyalkylenwachs oder Polyalkylenglycolwachs verstanden. Als Hüllmaterialien einsetzbar sind auch Verbindungen aus anderen Stoffklassen, die die genannten Erfordernisse hinsichtlich des Erweichungspunktes erfüllen. Als geeignete synthetische Verbindungen haben sich beispielsweise höhere Ester der Phthalsäure, insbesondere Dicyclohexylphthalat, das kommerziell unter dem Namen Unimoll® 66 (Bayer AG) erhältlich ist, erwiesen. Geeignet sind auch synthetisch hergestellte Wachse aus niederen Carbonsäuren und Fettalkoholen, beispielsweise Dimyristyl Tartrat, das unter dem Namen Cosmacol® ETL (Condea) erhältlich ist. Umgekehrt sind auch synthetische oder teilsynthetische Ester aus niederen Alkoholen mit Fettsäuren aus nativen Quellen einsetzbar. In diese Stoffklasse fällt beispielsweise das Tegin® 90 (Goldschmidt), ein Glycerinmonostearat-palmitat. Auch Schellack, beispielsweise Schellack-KPS-Dreiring-SP (Kalkhoff GmbH) ist erfindungsgemäß als Hüllmaterial einsetzbar.

Ebenfalls zu den Wachsen im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden beispielsweise die sogenannten Wachsalkohole gerechnet. Wachsalkohole sind höhermolekulare, wasserunlösliche Fettalkohole mit in der Regel etwa 22 bis 40 Kohlenstoffatomen. Die Wachsalkohole kommen beispielsweise in Form von Wachsestern höhermolekularer Fettsäuren (Wachssäuren) als Hauptbestandteil vieler natürlicher Wachse vor. Beispiele für Wachsalkohole sind Lignocerylalkohol (1-Tetracosanol), Cetylalkohol, Myristylalkohol oder Melissylalkohol. Die Umhüllung der erfindungsgemäß umhüllten Feststoffpartikel kann gegebenenfalls auch Wollwachsalkohole enthalten, worunter man Triterpenoid- und Steroidalkohole, beispielsweise Lanolin, versteht, das beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Argowax® (Pamantier & Co) erhältlich ist. Ebenfalls zumindest anteilig als Bestandteil der Umhüllung einsetzbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Fettsäureglycerinester oder Fettsäurealkanolamide aber gegebenenfalls auch wasserunlösliche oder nur wenig wasserlösliche Polyalkylenglycolverbindungen.

Besonders bevorzugte Hüllsubstanzen in den in die Mulde einzupressenden Klarspülerpartikeln sind solche aus der Gruppe der Polyethylenglycole (PEG) und/oder Polypropylenglycole (PPG) enthält, wobei Polyethylenglycole mit Molmassen zwischen 1500 und 36.000 bevorzugt, solche mit Molmassen von 2000 bis 6000 besonders bevorzugt und solche mit Molmassen von 3000 bis 5000 insbesondere bevorzugt sind.

Hierbei sind Klarspülerpartikel besonders bevorzugt, die als einzige Hüllsubstanz Propylenglycole (PPG) und/oder Polyethylenglycole (PEG) enthalten. Erfindungsgemäß einsetzbare Polypropylenglycole (Kurzzeichen PPG) sind Polymere des Propylenglycols, die der allgemeinen Formel I



genügen, wobei n Werte zwischen 10 und 2000 annehmen kann. Bevorzugte PPG weisen Molmassen zwischen 1000 und 10.000, entsprechend Werten von n zwischen 17 und ca. 170, auf.

Erfindungsgemäß bevorzugt einsetzbare Polyethylenglycole (Kurzzeichen PEG) sind dabei Polymere des Ethylenglycols, die der allgemeinen Formel II



genügen, wobei n Werte zwischen 20 und ca. 1000 annehmen kann. Die vorstehend genannten bevorzugten Molekulargewichtsbereiche entsprechen dabei bevorzugten Bereichen des Wertes n in Formel IV von ca. 30 bis ca. 820 (genau: von 34 bis 818), besonders bevorzugt von ca. 40 bis ca. 150 (genau: von 45 bis 136) und insbesondere von ca. 70 bis ca. 120 (genau: von 68 bis 113).

Bevorzugt enthält die in den erfindungsgemäßen Klarspülerpartikeln enthaltene Hüllsubstanz im überwiegenden Anteil Paraffinwachs. Das heißt, daß wenigstens 50 Gew.-% der insgesamt enthaltenen Hüllsubstanzen, vorzugsweise mehr, aus Paraffinwachs bestehen. Besonders geeignet sind Paraffinwachsgehalte (bezogen auf Gesamt-Hüllsubstanz) von etwa 60 Gew.-%, etwa 70 Gew.-% oder etwa 80 Gew.-%, wobei noch höhere Anteile von beispielsweise mehr als 90 Gew.-% besonders bevorzugt sind. In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung besteht die Gesamtmenge der eingesetzten Hüllsubstanz ausschließlich aus Paraffinwachs.

Paraffinwachse weisen gegenüber den anderen genannten, natürlichen Wachsen im Rahmen der vorliegenden Erfindung den Vorteil auf, daß in einer alkalischen Reinigungsumgebung keine Hydrolyse der Wachse stattfindet (wie sie beispielsweise bei den Wachsestern zu erwarten ist), da Paraffinwachs keine hydrolysierbaren Gruppen enthält.

Paraffinwachse bestehen hauptsächlich aus Alkanen, sowie niedrigen Anteilen an Iso- und Cycloalkanen. Das erfindungsgemäß einzusetzende Paraffin weist bevorzugt im wesentlichen keine Bestandteile mit einem Schmelzpunkt von mehr als 70°C, besonders bevorzugt von mehr als 60°C auf. Anteile hochschmelzender Alkane im Paraffin können bei Unterschreitung dieser Schmelztemperatur in der Reinigungsmittelflotte nicht erwünschte Wachsrückstände auf den zu reinigenden Oberflächen oder dem zu reinigenden Gut hinterlassen. Solche Wachsrückstände führen in der Regel zu einem unschönen Aussehen der gereinigten Oberfläche und sollten daher vermieden werden.

Bevorzugt in die Mulde einpreßbare teilchenförmige Klarspüler enthalten als Hüllsubstanz mindestens ein Paraffinwachs mit einem Schmelzbereich von 50°C bis 60°C.

Vorzugsweise ist der Gehalt des eingesetzten Paraffinwachses an bei Umgebungstemperatur (in der Regel etwa 10 bis etwa 30°C) festen Alkanen, Isoalkanen und Cycloalkanen möglichst hoch. Je mehr feste Wachbestandteile in einem Wachs bei Raumtemperatur vorhanden sind, desto brauchbarer ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung. Mit zunehmenden Anteil an festen Wachbestandteilen steigt die Belastbarkeit der Klarspülerpartikel gegenüber Stößen oder Reibung an anderen Oberflächen an, was zu einem länger anhaltenden Schutz der Partikel Aktivstoffe führt. Hohe Anteile an Ölen oder flüssigen Wachbestandteilen können zu einer Schwächung der Partikel führen, wodurch Poren geöffnet werden und die Aktivstoffe den Eingangs genannten Umgebungseinflüssen ausgesetzt werden.

Die Hüllsubstanz kann neben Paraffin als Hauptbestandteil noch eine oder mehrere der oben genannten Wachse oder wachsartigen Substanzen enthalten. Grundsätzlich sollte das die Hüllsubstanz bildende Gemisch so beschaffen sein, daß die Klarspülerpartikel wenigstens weitgehend wasserunlöslich sind. Die Löslichkeit in Wasser sollte bei einer Temperatur von etwa 30°C etwa 10 mg/l nicht übersteigen und vorzugsweise unterhalb 5 mg/l liegen.

In jedem Fall sollte die Umhüllung jedoch eine möglichst geringe Wasserlöslichkeit, auch in Wasser mit erhöhter Temperatur, aufweisen, um eine temperaturunabhängige Freisetzung der Aktivsubstanzen möglichst weitgehend zu vermeiden.

Das vorstehend beschriebene Prinzip dient der verzögerten Freisetzung von Inhaltsstoffen zu einem bestimmten Zeitpunkt im Reinigungsgang und läßt sich besonders vorteilhaft anwenden, wenn im Hauptspülgang mit niedrigerer Temperatur (beispielsweise 55°C) gespült wird, so daß die Aktivsubstanz aus den Klarspülerpartikeln erst im Klarspülgang bei höheren Temperaturen (ca. 70°C) freigesetzt wird.

Bevorzugte erfindungsgemäß als zweite Menge einsetzbare teilchenförmige Klarspüler sind dadurch gekennzeichnet, daß sie als Hüllsubstanz ein oder mehrere Stoffe mit einem Schmelzbereich von 40°C bis 75°C in Mengen von 6 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 7,5 bis 25 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Teilchengewicht, enthalten.

Aktivstoff(e)

Die in den erfindungsgemäß als zweite Menge bevorzugten Klarspülerpartikeln enthaltenen Aktivstoffe können bei der Verarbeitungstemperatur (d. h. bei der Temperatur, bei der die Partikel hergestellt werden) sowohl in fester als auch in flüssiger Form vorliegen.

Die in den Klarspülerpartikeln enthaltenen Aktivstoffe erfüllen bestimmte Aufgaben. Durch die Trennung bestimmter Substanzen oder durch die zeitlich beschleunigte oder verzögerte Freisetzung zusätzlicher Substanzen kann dadurch die Reinigungsleistung verbessert werden. Aktivstoffe, die bevorzugt in die Klarspülerpartikel eingearbeitet werden, sind daher solche Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln, die entscheidend am Wasch- bzw. Reinigungsprozeß beteiligt sind.

In bevorzugt in die Mulde einzuarbeitenden Klarspülerpartikeln sind daher als Aktivstoff ein oder mehrere Stoffe aus den Gruppen der Tenside, Enzyme, Bleichmittel, Bleichaktivator, Korrosionsinhibitoren, Belagsinhibitoren, Cobuilder und/oder Duftstoffe in Mengen von 6 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 7,5 bis 25 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Teilchengewicht, enthalten.

Durch das Einarbeiten von Tensiden in aufgeschmolzenes Hüllmaterial läßt sich eine Schmelzsuspension bzw. -emulsion herstellen, welche im fertigen Klarspülerpartikel bzw. im fertig verpreßten erfindungsgemäßen Formkörper, zu einem vorherbestimmbaren Zeitpunkt zusätzliche waschaktive Substanz bereitstellt. Beispielsweise lassen sich auf diese Weise einpreßbare Klarspülerpartikel für das maschinelle Geschirrspülen herstellen, die das zusätzliche Tensid aus dem erfindungsgemäßen Formkörper erst bei Temperaturen freisetzen, welche haushaltsübliche Geschirrspülmaschinen erst im Klarspülgang erreichen. Auf diese Weise steht im Klarspülgang zusätzlich Tensid zur Verfügung, welches das Ablau- fen des Wassers beschleunigt und so Flecken am Spülgut wirkungsvoll verhindert. Bei geeigneter Menge an erstarrter Schmelzsuspension bzw. -emulsion in den Klarspülerpartikeln kann so auf die Verwendung heute üblicher zusätzlicher Klarspülmittel verzichtet werden.

In bevorzugten Klarspülerpartikeln ist/sind daher der bzw. die Aktivstoff(e) ausgewählt aus der Gruppe der nichtionischen Tenside, insbesondere der alkoxylierten Alkohole. Diese Substanzen werden weiter unten ausführlich beschrieben.

Eine weitere Klasse von Aktivsubstanzen, die sich mit besonderem Vorteil in die erfindungsgemäß einpreßbaren Klarspülerpartikel einarbeiten lassen, sind Bleichmittel. Hierbei können Partikel hergestellt und in die Mulde eingepreßt werden, die das Bleichmittel erst beim Erreichen bestimmter Temperaturen freisetzen, beispielsweise fertig konfektionierte Reinigungsmittel, die im Vorspülgang enzymatisch reinigen und erst im Hauptspülgang das Bleichmittel freisetzen. Auch sind Reinigungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen so herstellbar, daß im Klarspülgang zusätzliches Bleichmittel freigesetzt werden und so schwierige Flecken, beispielsweise Teeflecken wirkungsvoller entfernen.

Eine weitere Klasse von Verbindungen, die bevorzugt als Aktivsubstanzen in den Klarspülerpartikeln eingesetzt werden können, sind die Bleichaktivatoren. Auch die wichtigen Vertreter aus dieser Stoffgruppe wurden bereits beschrieben. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt in die Mulde eingepreßte Klarspülerpartikel enthalten als Aktivsubstanz Bleichaktivatoren, insbesondere aus den Gruppen der mehrfach acylierten Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetythylenldiamin (TAED), der N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), der acylierten Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA).

Eine weitere wichtige Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sieht den Einsatz enzymhaltiger Klarspülerpartikel vor. Solche Klarspülerpartikel enthalten als Aktivstoff(e) Enzyme, welche weiter unten ausführlich beschrieben werden. Besonders bevorzugt sind hierbei als Klarspülerpartikel solche, die 40 bis 99,5 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 97,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 bis 95 Gew.-% und insbesondere 70 bis 90 Gew.-% einer oder mehrerer Hüllsubstanz(en), die einen Schmelzpunkt oberhalb von 30°C aufweist/aufweisen, 0,5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 2,5 bis 30 Gew.-% und insbesondere 5 bis 25 Gew.-% einer oder mehreren in der/den Hüllsubstanz(en) dispergierten flüssigen Enzymzubereitung(en) sowie 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 10 Gew.-% und insbesondere 0 bis 5 Gew.-% sowie optional weitere Trägermaterialien, Hilfs- und/oder Wirkstoffe enthalten. Die Hüllsubstanzen sind hierbei bevorzugt Polyethylenglycole und/oder Polypropylen-glycole, als Aktivsubstanzen haben sich flüssige Enzymzubereitungen bewährt. Solche Flüssigenzymkonzentrate beruhen entweder homogen auf einer Basis Propylenglykol/Wasser oder heterogen als Slurry, oder sie liegen in mikroverkapselter Struktur vor. Bevorzugte Flüssigproteasen sind z. B. Savinase® L, Durazym® L, Esperase® L, und Everlase® der Fa. Novo Nordisk, Optimase® L, Purafect® L, Purafect® OX L, Properase® L der Fa. Genencor International, und BLAP® L der Fa. Biozym Ges.m.b.H. Bevorzugte Amylasen sind Termamyl® L, Duramyl® L, und BAN® der Fa. Novo Nordisk, Maxamyl® WL und Purafect® HPAm L der Fa. Genencor International. Bevorzugte Lipasen sind Lipolase® L, Lipolase® ultra L und Lipoprime® L der Fa. Novo Nordisk und Lipomax® L der Fa. Genencor International.

Als Slurries oder mikroverkapselte Flüssigprodukte können z. B. Produkte wie die mit SL bzw. LCC bezeichneten Produkte der Fa. Novo Nordisk eingesetzt werden. Die genannten handelsüblichen Flüssigenzymzubereitungen enthalten beispielsweise 20 bis 90 Gew.-% Propylenglycol bzw. Gemische aus Propylenglycol und Wasser. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt in die Mulde einpreßbare Enzympartikel sind dadurch gekennzeichnet, daß sie eine oder mehrere Flüssig-Amylase-Zubereitungen und/oder eine oder mehrere Flüssig-Protease-Zubereitungen enthalten. Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittelportionen sind dadurch gekennzeichnet, daß die zweite abgemessene Menge

- a) 40 bis 99,5 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 97,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 bis 95 Gew.-% und insbesondere 70 bis 90 Gew.-% einer oder mehrerer Hüllsubstanz(en), die einen Schmelzpunkt oberhalb von 30°C aufweist/aufweisen,
- b) 0,5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 2,5 bis 30 Gew.-% und insbesondere 5 bis 25 Gew.-% einer oder mehreren in der/den Hüllsubstanz(en) dispergierten flüssigen Enzymzubereitung(en) sowie
- c) 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 10 Gew.-% und insbesondere 0 bis 5 Gew.-% weiterer Trägermaterialien, Hilfs- und/oder Wirkstoffe

enthält.

Als Aktivsubstanzen lassen sich auch Duftstoffe in die erfindungsgemäß einzusetzenden Klarspülerpartikel einarbeiten. Sämtliche weiter oben ausführlich beschriebenen Duftstoffe können dabei als Aktivsubstanz verwendet werden. Bei Einarbeitung von Duftstoffen in die Klarspülerpartikel resultieren Reinigungsmittel, die das gesamte oder einen Teil des Parfüms zeitverzögert freisetzen. Auf diese Weise sind erfindungsgemäß beispielsweise Reinigungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen herstellbar, bei denen der Verbraucher auch nach beendeter Geschirreinigung beim Öffnen der Maschine die Parfümnote erlebt. Auf diese Weise kann der unerwünschte "Alkaligeruch", der vielen maschinellen Geschirrspülmitteln anhaftet, beseitigt werden.

Auch Korrosionsinhibitoren lassen sich als Aktivstoff in die Klarspülerpartikel einbringen, wobei auf die dem Fachmann geläufigen Substanzen zurückgegriffen werden kann. Als Belagsinhibitor hat sich beispielsweise eine Kombination aus Enzym (z. B. Lipase) und Kalkseifendispersiermittel bewährt.

Wasch- oder Reinigungsmittelportionen, bei denen die zweite abgemessene Menge als Aktivstoffe nichtionische(s) Tensid(e) und/oder Bleichmittel und/oder Bleichaktivatoren und/oder Enzym(e) und/oder Korrosionsinhibitoren und/oder Duftstoffe und/oder Acidifizierungsmittel und/oder wasserenthärtende Substanzen und/oder Komplexbildner enthält, sind daher erfindungsgemäß bevorzugt.

Hilfsstoffe

Bei außergewöhnlich niedrigen Temperaturen, beispielsweise bei Temperaturen unter 0°C, kann der Klarspülerpartikel bei Stoßbelastung oder Reibung oder beim Transport zerbrechen. Um die Stabilität bei solch niedrigen Temperaturen

zu verbessern, können den Hüllsubstanzen gegebenenfalls Additive zugemischt werden. Geeignete Additive müssen sich vollständig mit dem geschmolzenen Wachs vermischen lassen, dürfen den Schmelzbereich der Hüllsubstanzen nicht signifikant ändern, müssen die Elastizität der Umhüllung bei tiefen Temperaturen verbessern, dürfen die Durchlässigkeit der Umhüllung gegenüber Wasser oder Feuchtigkeit im allgemeinen nicht erhöhen und dürfen die Viskosität der Schmelze des Hüllmaterials nicht soweit erhöhen, daß eine Verarbeitung erschwert oder gar unmöglich wird. Geeignete Additive, welche die Sprödigkeit einer im wesentlichen aus Paraffin bestehenden Umhüllung bei tiefen Temperaturen herabsetzen, sind beispielsweise EVA-Copolymere, hydrierte Harzsäuremethylester, Polyethylen oder Copolymere aus Ethylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

Ein weiteres zweckmäßiges Additiv bei der Verwendung von Paraffin als Umhüllung ist der Zusatz einer geringen Menge eines Tensids, beispielsweise eines C_{12-18} -Fettalkoholsulfats. Dieser Zusatz bewirkt eine bessere Benetzung des einzubettenden Materials durch die Umhüllung. Vorteilhaft ist ein Zusatz des Additivs in einer Menge von etwa < 5 Gew.-%, bevorzugt < etwa 2 Gew.-%, bezogen auf die Hüllsubstanz. Der Zusatz eines Additivs kann in vielen Fällen dazu führen, daß auch Aktivsubstanzen umhüllt werden können, die ohne Additivzusatz in der Regel nach dem Schmelzen des Umhüllungsmaterials einen zähen, plastischen Körper aus Paraffin und teilgelöster Aktivsubstanz bilden.

Es kann auch von Vorteil sein, der Hüllsubstanz weitere Additive hinzuzufügen, um beispielsweise ein frühzeitiges Absetzen der Aktivstoffe zu verhindern. Dies ist insbesondere bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Klarspülerpartikel ohne Trägerstoffe anzuraten. Die hierzu einsetzbaren Antiabsetzmittel, die auch als Schwebemittel bezeichnet werden, sind aus dem Stand der Technik, beispielsweise aus der Lack- und Druckfarbenherstellung, bekannt. Um beim Übergang vom plastischen Erstarrungsbereich zum Feststoff Sedimentationserscheinungen und Konzentrationsgefälle der zu umhüllenden Substanzen zu vermeiden, bieten sich beispielsweise grenzflächenaktive Substanzen, in Lösungsmitteln dispergierte Wachse, Montmorillonite, organisch modifizierte Bentonite, (hydrierte) Ricinusölderivate, Sojalecithin, Ethylcellulose, niedermolekulare Polyamide, Metallstearate, Calciumseifen oder hydrophobisierte Kieselsäuren an. Weitere Stoffe, die die genannten Effekte bewirken, stammen aus den Gruppen der Antiausschwimmittel und der Thixotropiermittel und können chemisch als Silikonöle (Dimethylpolysiloxane, Methylphenylpolysiloxane, Polyether-modifizierte Methylalkylpolysiloxane), oligomere Titanate und Silane, Polyamine, Salze aus langkettigen Polyaminen und Polycarbonsäuren, Amin/Amid-funktionelle Polyester bzw. Amin/Amid-funktionelle Polyacrylate bezeichnet werden.

Zusatzmittel aus den genannten Stoffklassen sind kommerziell in ausgesprochener Vielfalt erhältlich. Handelsprodukte, die im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens vorteilhaft als Additiv zugesetzt werden können, sind beispielsweise Aerosil® 200 (pyrogene Kieselsäure, Degussa), Bentone® SD-1, SD-2, 34, 52 und 57 (Bentonit, Rheox), Bentone® SD-3, 27 und 38 (Hectorit, Rheox), Tixogel® EZ 100 oder VP-A (organisch modifizierter Smectit, Südchemie), Tixogel® VG, VP und VZ (mit QAV beladener Montmorillonit, Südchemie), Disperbyk® 161 (Blockcopolymer, Byk-Chemie), Borchigen® ND (sulfogruppenfreier Ionenaustauscher, Borchers), Ser-Ad® FA 601 (Servo), Solsperse® (aromatisches Ethoxylat, ICI), Surfynol®-Typen (Air Products), Tamol®- und Triton®-Typen (Rohm & Haas), Texaphor® 963, 3241 und 3250 (Polymere, Henkel), Rilanit®-Typen (Henkel), Thixcin® E und R (Ricinusöl-Derivate, Rheox), Thixatrol® ST und GST (Ricinusöl-Derivate, Rheox), Thixatrol® SR, SR 100, TSR und TSR 100 (Polyamid-Polymere, Rheox), Thixatrol® 289 (Polyester-Polymer, Rheox) sowie die unterschiedlichen M-P-A®-Typen X, 60-X, 1078-X, 2000-X und 60-MS (organische Verbindungen, Rheox).

Die genannten Hilfsmittel können in den erfindungsgemäß als zweite abgemessene Menge eingesetzten Klarspülerpartikeln je nach Umhüllungsmaterial und Aktivsubstanz in variierenden Mengen eingesetzt werden. Übliche Einsatzkonzentrationen für die vorstehend genannten Antiabsetz-, Antiausschwimm-, Thixotropier- und Dispergiermittel liegen im Bereich von 0,5 bis 8,0 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 1,0 und 5,0 Gew.-%, und besonders bevorzugt zwischen 1,5 und 3,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an Hüllsubstanz und Aktivstoffen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt als zweite abgemessene Menge einsetzbare Klarspülerpartikel enthalten weitere Hilfsstoffe aus der Gruppe der Antiabsetzmittel, Schwebemittel, Antiausschwimmittel, Thixotropiermittel und Dispergierhilfsmittel in Mengen von 0,5 bis 9 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 1 und 7,5 Gew.-%, und besonders bevorzugt zwischen 1,5 und 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Teilchengewicht.

Insbesondere bei der Herstellung von Schmelzsuspensionen bzw. -emulsionen, die Aktivstoffe enthalten, welche bei der Verarbeitungstemperatur flüssig sind, ist der Einsatz spezieller Emulgatoren vorteilhaft. Es hat sich gezeigt, daß insbesondere Emulgatoren aus der Gruppe der Fettalkohole, Fettsäuren, Polyglycerinester und der Polyoxyalkylensiloxane äußerst gut geeignet sind. Weitere Einzelheiten zur Herstellung der erfindungsgemäßen Klarspülerpartikel folgen weiter unten.

Unter Fettalkoholen werden dabei die aus nativen Fetten bzw. Ölen über die entsprechenden Fettsäuren (siehe unten) erhältlichen Alkohole mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen verstanden.

Diese Alkohole können je nach der Herkunft des Fetts bzw. Öls, aus dem sie gewonnen werden, in der Alkylkette substituiert oder stellenweise ungesättigt sein.

Als Emulgatoren werden in den erfindungsgemäßen Klarspülerpartikeln daher bevorzugt C_{6-22} -Fettalkohole, vorzugsweise C_{8-22} -Fettalkohole und insbesondere C_{12-18} -Fettalkohole unter besonderer Bevorzugung der C_{16-18} -Fettalkohole, eingesetzt.

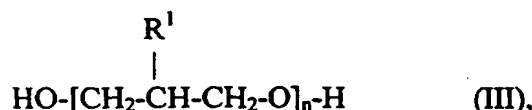
Als Emulgatoren können auch sämtliche aus pflanzlichen oder tierischen Ölen und Fetten gewonnenen Fettsäuren verwendet werden. Die Fettsäuren können unabhängig von ihrem Aggregatzustand gesättigt oder ein- bis mehrfach ungesättigt sein. Auch bei den ungesättigten Fettsäuren sind die bei Raumtemperatur festen Spezies gegenüber den flüssigen bzw. pastösen bevorzugt. Selbstverständlich können nicht nur "reine" Fettsäuren eingesetzt werden, sondern auch die bei der Spaltung aus Fetten und Ölen gewonnenen technischen Fettsäuregemische, wobei diese Gemische aus ökonomischer Sicht wiederum deutlich bevorzugt sind.

So lassen sich als Emulgatoren im Rahmen der vorliegenden Erfindung beispielsweise einzelne Spezies oder Gemische folgender Säuren einsetzen: Caprylsäure, Pelargonsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Octadecan-12-olsäure, Arachinsäure, Behensäure, Lignocerinsäure, Cerotinsäure, Melissinsäure, 10-Undecensäure, Petroselinsäure, Petroselaidinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Ricinolsäure, Linolaidinsäure, α - und β -Eläoste-

rainsäure, Gadoleinsäure, Erucasäure, Brassidinsäure. Selbstverständlich sind auch die Fettsäuren mit ungerader Anzahl von C-Atomen einsetzbar, beispielsweise Undecansäure, Tridecansäure, Pentadecansäure, Heptadecansäure, Nonadecansäure, Heneicosansäure, Tricosansäure, Pentacosansäure, Heptacosansäure.

In bevorzugten Klarspülerpartikeln werden als Emulgator(en) C₆₋₂₂-Fettsäuren, vorzugsweise C₈₋₂₂-Fettsäuren und insbesondere C₁₂₋₁₈-Fettsäuren unter besonderer Bevorzugung der C₁₆₋₁₈-Fettsäuren, eingesetzt.

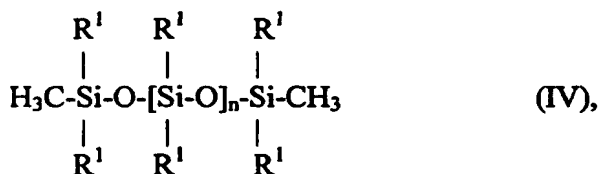
Besonders bevorzugte Emulgatoren sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Polyglycerinester, insbesondere Ester von Fettsäuren mit Polyglycerinen. Diese bevorzugten Polyglycerinester lassen sich durch die allgemeine Formel III beschreiben



in der R¹ in jeder Glycerineinheit unabhängig voneinander für H oder einen Fettacylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, und n für eine Zahl zwischen 2 und 15, vorzugsweise zwischen 3 und 10, steht.

Diese Polyglycerinester sind insbesondere mit den Polymerisationsgraden n = 2, 3, 4, 6 und 10 bekannt und kommerziell verfügbar. Da Stoffe der genannten Art auch in kosmetischen Formulierungen weite Verbreitung finden, sind etliche dieser Substanzen auch in der INCI-Nomenklatur klassifiziert (CTFA International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook, 5th Edition, The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association, Washington, 1997). Dieses kosmetische Standardwerk beinhaltet beispielsweise Informationen zu den Stichworten POLYGLYCERYL-3-BEESWAX, POLYGLYCERYL-3-CETYL ETHER, POLYGLYCERYL-4-COCOATE, POLYGLYCERYL-10-DECALINOLEATE, POLYGLYCERYL-10-DECAOLEATE, POLYGLYCERYL-10-DECASTEARATE, POLYGLYCERYL-2-DIISOSTEARATE, POLYGLYCERYL-3-DIISOSTEARATE, POLYGLYCERYL-10-DIISOSTEARATE, POLYGLYCERYL-2-DIOLEATE, POLYGLYCERYL-3-DIOLEATE, POLYGLYCERYL-6-DIOLEATE, POLYGLYCERYL-10-DIOLEATE, POLYGLYCERYL-3-DISTEARATE, POLYGLYCERYL-6-DISTEARATE, POLYGLYCERYL-10-DISTEARATE, POLYGLYCERYL-10-HEPTAOLEATE, POLYGLYCERYL-12-HYDROXYSTEARATE, POLYGLYCERYL-10-HEPTASTEARATE, POLYGLYCERYL-6-HEXAOLEATE, POLYGLYCERYL-2-ISOSTEARATE, POLYGLYCERYL-4-ISOSTEARATE, POLYGLYCERYL-6-ISOSTEARATE, POLYGLYCERYL-10-LAURATE, POLYGLYCERYLMETHACRYLATE, POLYGLYCERYL-10-MYRISTATE, POLYGLYCERYL-2-OLEATE, POLYGLYCERYL-3-OLEATE, POLYGLYCERYL-4-OLEATE, POLYGLYCERYL-6-OLEATE, POLYGLYCERYL-8-OLEATE, POLYGLYCERYL-10-OLEATE, POLYGLYCERYL-6-PENTAOLEATE, POLYGLYCERYL-10-PENTAOLEATE, POLYGLYCERYL-6-PENTASTEARATE, POLYGLYCERYL-10-PENTASTEARATE, POLYGLYCERYL-2-SESQUIIOSOSTEARATE, POLYGLYCERYL-2-SESQUIOLEATE, POLYGLYCERYL-2-STEARATE, POLYGLYCERYL-3-STEARATE, POLYGLYCERYL-4-STEARATE, POLYGLYCERYL-8-STEARATE, POLYGLYCERYL-10-STEARATE, POLYGLYCERYL-2-TETRAISOSTEARATE, POLYGLYCERYL-10-TETRAOLEATE, POLYGLYCERYL-2-TETRASTEARATE, POLYGLYCERYL-2-TRIISOSTEARATE, POLYGLYCERYL-10-TRIOLEATE, POLYGLYCERYL-6-TRISTEARATE. Die kommerziell erhältlichen Produkte unterschiedlicher Hersteller, die im genannten Werk unter den vorstehend genannten Stichwörtern klassifiziert sind, lassen sich im erfindungsgemäßen Verfahrensschritt b) vorteilhaft als Emulgatoren einsetzen.

Eine weitere Gruppe von Emulgatoren, die in den erfindungsgemäßen Klarspülerpartikeln Verwendung finden können, sind substituierte Silicone, die mit Ethylen- bzw. Propylenoxid umgesetzte Seitenketten tragen. Solche Polyoxalkylensiloxane können durch die allgemeine Formel IV beschrieben werden



in der jeder Rest R¹ unabhängig voneinander für -CH₃ oder eine Polyoxyethylen- bzw. -propylengruppe -(CH(R²)-CH₂-O)_xH-Gruppe, R² für -H oder -CH₃, x für eine Zahl zwischen 1 und 100, vorzugsweise zwischen 2 und 20 und insbesondere unter 10, steht und n den Polymerisationsgrad des Silikons angibt.

Optional können die genannten Polyoxalkylensiloxane auch an den freien OH-Gruppen der Polyoxyethylen- bzw. Polyoxypropylen-Seitenketten verethert oder verestert werden. Das unveretherte und unveresterte Polymer aus Dimethylsiloxan mit Polyoxyethylen und/oder Polyoxypropylen wird in der INCI-Nomenklatur als DIMETHICONE COPOLYOL bezeichnet und ist unter den Handelsnamen Abil® B (Goldschmidt), Alkasil® (Rhône-Poulenc), Silwet® (Union Carbide) oder Belsil® DMC 6031 kommerziell verfügbar.

Das mit Essigsäure veresterte DIMETHICONE COPOLYOL ACETATE (beispielsweise Belsil® DMC 6032, -33 und -35, Wacker) und der DIMETHICONE COPOLYOL BUTYL ETHER (bsp KF352A, Shin Etsu) sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls als Emulgatoren einsetzbar.

Bei den Emulgatoren gilt wie bereits bei den Umhüllungsmaterialien und den zu umhüllenden Substanzen, daß sie über einen breit variierenden Bereich eingesetzt werden können. Üblicherweise machen Emulgatoren der genannten Art 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-% und insbesondere 5 bis 10 Gew.-% des Gewichts der Summe aus Hüllmaterialien und Aktivstoffen aus.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte teilchenförmige Klarspüler enthalten zusätzlich Emulgatoren aus

der Gruppe der Fettalkohole, Fettsäuren, Polyglycerinester und/oder Polyoxyalkylensiloxane in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,2 bis 3,5 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,5 bis 2 Gew.-% und insbesondere von 0,75 bis 1,25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Teilchengewicht.

Die genannten Inhaltsstoffe von Waschmitteln und/oder Reinigungsmitteln werden weiter unten beschrieben, da sie ebenfalls Bestandteil der ersten abgemessenen Menge sein können.

Wie bereits dargelegt, ist es bevorzugt, die zweite abgemessene Menge mit einer Beschichtung zu versehen, um sie so während des zeitlich früher ablaufenden Wasch- oder Reinigungsganges vor Auflösung zu schützen. Hierbei ist die pH-abhängige Löslichkeit der Beschichtung ein besonders bevorzugter Steuerungsmechanismus.

Das Prinzip der pH-abhängigen Wasserlöslichkeit beruht in der Regel auf einer Protonierung oder Deprotonierung funktioneller Seitengruppen der Polymere, wodurch sich deren Ladungszustand entsprechend ändert. Das Polymer muß nun so beschaffen sein, dass es sich in dem bei einem bestimmten pH-Wert stabilen geladenen Zustand in Wasser löst, im ungeladenen Zustand bei einem anderen pH-Wert hingegen ausfällt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es dabei bevorzugt, daß die erfindungsgemäß eingesetzten Polymere bei einem höheren pH-Wert eine niedrigere Wasserlöslichkeit aufweisen als bei tieferen pH-Werten oder sogar bei höheren pH-Werten wasserunlöslich werden.

Polymere mit pH-abhängiger Löslichkeit sind insbesondere aus der Pharmazie bekannt. Hier werden z. B. säureunlösliche Polymere verwendet, um Tabletten einen magensaftresistenten, jedoch im Darmsaft löslichen Überzug zu geben. Solche säureunlöslichen Polymere basieren meist auf Derivaten der Polyacrylsäure, die im sauren Bereich in undissoziierter und damit unlöslicher Form vorliegt, im alkalischen Bereich, typischerweise bei pH 8 aber neutralisiert wird und als Polyanion in Lösung geht.

Auch für den umgekehrten Fall – löslich im sauren Bereich, unlöslich im alkalischen Bereich – sind im Stand der Technik Beispiele bekannt. Diese Substanzen, bei denen die Polymere meist aminosubstituierte Seitenketten tragen, werden z. B. zur Herstellung magensaftlöslicher Tablettenüberzüge genutzt. Sie lösen sich in der Regel bei pH-Werten unter 5 auf. Polymere, bei denen die Löslichkeitsänderung von löslich nach unlöslich bei höheren pH-Werten auftritt, sind aus der Pharmazie nicht bekannt, da diese pH-Werte physiologisch keine Bedeutung haben.

Besonders bevorzugte geeignete Substanzen sind dabei basische (Co-)Polymere, welche Aminogruppen bzw. Aminoalkylgruppen aufweisen. Comonomere können beispielsweise übliche Acrylate, Methacrylate, Maleinate oder Derivate dieser Verbindungen sein. Ein besonders geeignetes Aminoalkyl-Methacrylat-Copolymer wird von der Firma Röhm vertrieben (Eudragit®).

Besonders bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittelportionen sind dabei dadurch gekennzeichnet, daß die zweite abgemessene Menge mit einem Aminogruppen-haltigen Polymer, vorzugsweise einem Copolymer von basischen Monomeren wie Dialkylaminoalkyl(meth)acrylate mit Acrylsäureestern, überzogen ist.

Auch Wasch- oder Reinigungsmittelportionen, bei denen die zweite abgemessene Menge mit einem ampholytischen Polymer, vorzugsweise einem Copolymer von basischen Monomeren wie Dialkylaminoalkyl(meth)acrylate mit substituierten oder unsubstituierten Acrylsäuren und/oder (Meth)acrylsäuren, überzogen ist, sind erfindungsgemäß einsetzbar und bevorzugt.

Für die Anwendung kann aber neben der thermodynamischen Löslichkeit auch die Auflösungskinetik einer verfilmten Substanz oder die Abnahme ihrer mechanischen Stabilität von Bedeutung sein. Die Lösungskinetik der erfindungsgemäß eingesetzten Schaltersubstanzen ist bei Raumtemperatur bis in den alkalischen Bereich pH-abhängig, d. h., dass die Filme bei pH 10 deutlich länger stabil sind als bei einem pH-Wert von 8,5, obwohl sie bei beiden pH-Werten thermodynamisch löslich sind.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden daher Polymere eingesetzt, deren Wasserlöslichkeit zwischen dem pH-Wert 6 bis 7 umschlägt und die bei höheren pH-Werten schlechter löslich sind als bei niedrigeren. Geeignete Polymere enthalten, wie bereits oben beschrieben, basische Gruppen, beispielsweise primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen, Iminogruppen, Amidogruppen oder Pyridingruppen, allgemein solche, die ein quaternisierbares Stickstoffatom besitzen. Diese liegen bei niedrigeren pH-Werten protoniert vor, wodurch das Polymer löslich ist. Bei höheren pH-Werten geht das Molekül in den ungeladenen Zustand über und wird unlöslich. In der Regel erfolgt der Übergang – im folgenden "Schaltpunkt" genannt, abhängig vom pK_B -Wert der basischen Gruppen und von deren Dichte entlang der Polymerkette, im Bereich saurer pH-Werte. Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ferner ein Polymer, bei dem der Schaltpunkt in einem Bereich zwischen pH 6 und 7 liegt.

Diese Verschiebung des Schaltpunktes gelingt im Prinzip auf folgende Weise:

Abhängig vom pK_B -Wert erfolgt im Bereich höherer pH-Werte nur noch eine sehr geringe pH-abhängige Änderung des Ladungszustandes des Polymers in Lösung. Daher muß es gelingen, durch diese geringe Änderung des Ladungszustandes die Löslichkeit entscheidend zu beeinflussen. Das Polymer muß also genau eine solche Hydrophilie aufweisen, dass es in völlig ungeladenem Zustand unlöslich, jedoch bei einer bereits geringen Aufladung löslich wird.

In der Praxis wird der Fachmann hier auf das allgemeine Fachwissen zum Umhüllen von pharmazeutisch genutzten Substanzen wie zum Beispiel Tabletten und Dragees mit magensaftlöslichen Überzügen zurückgreifen. Eine bekannte Klasse von Überzügen, die bei pH-Werten kleiner als 6, vorzugsweise kleiner als 7 oder insbesondere kleiner 8, genutzt werden können, sind Copolymere aus basischen Monomeren, wasserunlöslichen Monomeren und gewünschtenfalls wasserlöslichen Monomeren. Als basische Monomere kommen hier zum Beispiel Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure sowie die Alkylaminoalkyl-acrylate bzw. -methacrylate insbesondere Dimethylaminoethylacrylat in Frage. Weitere geeignete basische Monomere sind Vinylpyridin oder mit Alkylaminoalkylgruppen substituierte Acryl- bzw. Methacrylamidderivate. An wasserunlöslichen Monomeren werden Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Alkoholen mit 1 bis 8 C-Atomen, insbesondere die Methylster, Ethylester, Butylester oder 2-Hexylethylester eingesetzt.

Als wasserlösliche Monomere finden Substanzen, wie Acrylamid, Methacrylamid, Vinylpyrrolidon oder Hydroxyethylacrylate bzw. -methacrylate Verwendung.

Typische Produkte können enthalten:

- 10–60 Gew.-% der wasserunlöslichen Monomeren,
- 20–80 Gew.-% der aminogruppentragenden Monomeren und

0–40 Gew.-% der wasserlöslichen Monomeren.

Nach einer besonderen Ausführungsform können als wasserlösliche Monomere auch Säuren wie Acryl- oder Methacrylsäure eingesetzt werden, weiterhin können N-Oxide der zuvor genannten aminogruppentragenden Monomeren eingesetzt werden, so beispielsweise Vinylpyridin-N-oxid. Auch quaternierte Monomere, wie Dialkyldiallylammoniumsalze oder Quaternierungsprodukte der vorgenannten aminogruppentragenden Methacryl- und Acrylsäureester können eingesetzt werden.

Allgemein ist zu sagen, daß mit steigender Menge an wasserunlöslichen Monomeren auch der pH-Wert steigt, bei dem eine Lösung des Polymeren eintritt. Der Fachmann hat auf diesem Wege die Möglichkeit, spezielle pH-Werte einzustellen.

Die zuvor genannten Copolymeren werden vorzugsweise durch Emulsionspolymerisation hergestellt, und zwar bei einem pH-Wert, bei dem sie nicht in Lösung vorliegen. Die so gewonnenen Polymerdispersionen eignen sich dazu, die festen, gepressten Waschmittelportionen zu umhüllen. Dabei wird auf Technologien zurückgegriffen, wie sie bei der Arzneimittelherstellung üblich sind. So werden insbesondere in langsam laufenden Mischwerkzeugen die Dispersionen und die Presslinge miteinander in Verbindung gebracht, vereinzelt und unter Durchmischen getrocknet.

Es ist aber auch möglich, anstelle mit den Dispersionen mit einer gelösten Form zu arbeiten.

Die erfindungsgemäßen und erfindungsgemäß eingesetzten pH-Shift-sensitiven Schalter lassen sich für alle Anwendungen, insbesondere im Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittelbereich einsetzen, in denen ein Wirkstoff bei einer Erniedrigung des pH-Werts aus dem Alkalischen hin zum Neutralen freigesetzt werden soll. Dies kann sowohl im Bereich des Waschens in der Waschmaschine als auch beim maschinellen Geschirrspülen der Fall sein. Insbesondere soll die Anwendung beansprucht werden, Teile einer Reinigerrezeptur für das maschinelle Geschirrspülen, (z. B. Tenside, Parfüm, Soil Repellent, Säure, Komplexiertmittel, Buildersubstanzen etc., bzw. Zubereitungen, die diese Wirkstoffe enthalten) mit dem erfindungsgemäßen Polymer zu formulieren, so dass diese im Hauptspülgang bei hohem pH-Wert nicht freigesetzt werden, im nachfolgenden Klarspülgang mit niedrigerem pH-Wert jedoch freigegeben werden.

Das erfindungsgemäße Polymer kann dabei sowohl als Coating- als auch als Matrixmaterial, Binde- oder Sprengmittel verwendet werden. Es ist dabei nicht erforderlich, dass sich das Polymer bei den entsprechenden pH-Bedingungen zur Freisetzung des Wirkstoffes vollständig löst. Es genügt vielmehr, wenn sich beispielsweise die Permeabilität eines Polymerfilmes ändert und z. B. die Penetration von Wasser in die Wirkstoffformulierung ermöglicht wird. Dadurch kann ein Sekundäreffekt, z. B. die Aktivierung eines Brausesystems oder die Quellung eines wasserquellbaren Sprengmittels, die insbesondere aus der Pharmazie bekannt sind, für die vollständige Freisetzung des Wirkstoffes sorgen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden zusätzlich zu den obengenannten Schaltern sogenannte pH-Shift-Booster eingesetzt. Hierdurch kann zumindest in überwiegenden Maße verhindert werden, dass nach dem Klarspülgang Rückstände, die insbesondere aus der pH-Wert-abhängig löslichen Substanz selbst bestehen, gefunden werden. Geeignete pH-Shift-Booster sind im Sinne dieser Erfindung alle Substanzen und Formulierungen, die in der Lage sind, das Ausmaß des pH-Shifts entweder lokal, d. h. in der direkten Umgebung der jeweils verwendeten pH-Shift-sensitiven Substanz, oder auch generalisiert, d. h. in der gesamten Spülflotte, zu vergrößern. Hierzu zählen alle organischen und/oder anorganischen wasserlöslichen Säuren bzw. sauer reagierende Salze, insbesondere mindestens eine Substanz aus der Gruppe der Alkylbenzolsulfonsäuren, Alkylschwefelsäuren, Citronensäure, Oxalsäure und/oder Alkalimetallhydrogensulfate.

Der pH-Shift-Booster kann in das Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittel eingearbeitet werden. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist es aber auch möglich, den pH-Shift-Booster entweder nach Ende des Reinigungsgangs bzw. zu Beginn des Klarspülgangs extern der Maschine zuzuführen oder durch ein spezielles Delivery-System (durch Beschichtung mit einem sich langsam lösenden Beschichtungsmittel) oder durch Diffusion aus einem Matrixmaterial freizusetzen.

Die beschichtete zweite abgemessene Menge kann eine weitere Beschichtung aufweisen, um z. B. eine Freisetzung erst im letzten Wasch- oder Reinigungsgang zu ermöglichen. Auf diese Weise kann beispielsweise die erste Beschichtung mit pH-abhängiger Löslichkeit vor Umgebungseinflüssen geschützt werden.

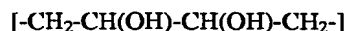
Wasch- oder Reinigungsmittelportionen, bei denen die beschichtete zweite abgemessene Menge eine weitere Beschichtung aufweist, die vorzugsweise ausgewählt ist aus Polyvinylacetat und/oder Polyvinylalkohol sowie den bei > 50°C schmelzenden Substanzen, vorzugsweise Paraffinen und/oder Polyethylenglycolen, sind dabei bevorzugt.

Auch Polyvinylpyrrolidon (PVP) kann eingesetzt werden.

Polyvinylalkohole (abgekürzt PVAL) sind Polymere der allgemeinen Struktur



die in geringen Mengen auch Struktureinheiten des Typs



enthalten. Da das entsprechend Monomer (Vinylalkohol) in freier Form nicht beständig ist, werden Polyvinylalkohole über polymeranaloge Reaktionen durch Hydrolyse, technisch insbesondere durch alkalisch katalysierte Umesterung von Polyvinylacetaten mit Alkoholen, vorzugsweise mit Methanol, erhalten. Durch diese technischen Verfahren sind auch PVAL zugänglich, die einen vorbestimmten Restanteil an Acetat-Gruppen enthalten.

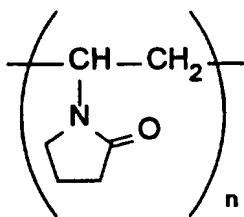
Handelsübliche PVAL (z. B. Mowiol®-Typen der Firma Hoechst) kommen als weißgelbliche Pulver oder Granulate mit Polymerisationsgraden im Bereich von ca. 500 bis 200 (entsprechend Molmassen von ca. 20.000 bis 100.000 g/mol) in den Handel und haben unterschiedliche Hydrolysegrade von 98 bis 99 bzw. 87 bis 89 Mol-%. Sie sind also teilverseifte Polyvinylacetate mit einem Restgehalt an Acetyl-Gruppen von ca. 1 bis 2 bzw. 11 bis 13 Mol-%.

Die Wasserlöslichkeit von PVAL kann man durch Nachbehandlung mit Aldehyden (Acetalisierung), durch Komplexierung mit Ni- oder Cu-Salzen oder durch Behandlung mit Dichromaten, Borsäure, Borax verringern und so gezielt auf

gewünschte Werte einstellen. Folien aus PVAL sind weitgehend undurchdringlich für Gase wie Sauerstoff, Stickstoff, Helium, Wasserstoff, Kohlendioxid, lassen jedoch Wasserdampf hindurchtreten.

Beispiele geeigneter wasserlöslicher PVAL-Folien sind die unter Bezeichnung "SOLUBLON®" von der Firma Syntana Handelsgesellschaft E. Harke GmbH & Co. erhältlichen PVAL-Folien. Deren Löslichkeit in Wasser läßt sich Gradgenau einstellen, und es sind Folien dieser Produktreihe erhältlich, die in allen für die Anwendung relevanten Temperaturbereichen in wäßriger Phase löslich sind.

Polyvinylpyrrolidone, kurz als PVP bezeichnet, lassen sich durch die folgende allgemeine Formel beschreiben:



PVP werden durch radikalische Polymerisation von 1-Vinylpyrrolidon hergestellt. Handelsübliche PVP haben Molmassen im Bereich von ca. 2500 bis 750.000 g/mol und werden als weiße, hygroskopische Pulver oder als wäßrige Lösungen angeboten.

Bei der Einstellung der Löslichkeitskinetik der zweiten abgemessenen Menge sind Wasch- oder Reinigungsmittelpportionen bevorzugt, bei denen zumindest die zweite abgemessene Menge der waschaktiven Zubereitung von einem bei einem pH-Wert unterhalb des pH-Werts des früheren Wasch- oder Reinigungsgangs wasserlöslichen Material umfaßt ist.

Besonders bevorzugt ist es hierbei, wenn die zweite abgemessene Menge mit einem Material beschichtet ist, das die abgemessene Menge bei pH-Werten oberhalb von 11, vorzugsweise oberhalb von 10 und insbesondere oberhalb von 9 gegen Auflösung im zeitlich früher ablaufenden Wasch- oder Reinigungsgang schützt, wobei besonders bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittelpportionen dadurch gekennzeichnet sind, daß die Beschichtung die zweite abgemessene Menge bei pH-Werten unterhalb von 6, vorzugsweise unterhalb von 7 und insbesondere unterhalb von 8 nicht gegen Auflösung schützt.

Die erste abgemessene Menge ist ebenfalls vorzugsweise ein Formkörper, wobei besonders bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittelpportionen dadurch gekennzeichnet sind, daß die erste abgemessene Menge ein Preßkörper ("Basisformkörper") ist.

Die beiden abgemessenen Teilmengen der erfindungsgemäßen Portionen können hinsichtlich Form und Größe beliebig gestaltet werden. Sie können entweder lose vom Verbraucher gemeinsam dosiert werden oder in einer Verpackung, vorzugsweise einer wasserlöslichen Verpackung gemeinsam feilgeboten werden.

Besonders bevorzugt ist es jedoch, die beiden abgemessenen Teilmengen miteinander zu verbinden, so daß die erfindungsgemäße Portion eine vom Verbraucher in einem Arbeitsgang einzusetzende Portion ist, wobei der Angebotsform "Tablette" besondere Bevorzugung zukommt. Sind beide abgemessenen Mengen Preßkörper, so können sie beispielsweise an- oder ineinander geklebt werden. Hier sind Wasch- oder Reinigungsmittelpportionen besonders bevorzugt, bei denen der Basisformkörper mindestens eine Kavität aufweist, in die die zweite abgemessene Menge eingefügt werden kann.

Der Basisformkörper kann jedwede geometrische Form annehmen, wobei insbesondere konkave, konvexe, bikonkave, bikonvexe, kubische, tetragonale, orthorhombische, zylindrische, sphärische, zylindersegmentartige, scheibenförmige, tetraedrale, dodekahedrale, octahedrale, konische, pyramidale, ellipsoide, fünf-, sieben- und achteckig-prismatische sowie rhombohedrische Formen bevorzugt sind. Auch völlig irreguläre Grundflächen wie Pfeil- oder Tierformen, Bäume, Wolken usw. können realisiert werden. Weist der Basisformkörper Ecken und Kanten auf, so sind diese vorzugsweise abgerundet. Als zusätzliche optische Differenzierung ist eine Ausführungsform mit abgerundeten Ecken und abgeschrägten ("angefasteten") Kanten bevorzugt.

Auch die Form der Kavität kann frei gewählt werden, wobei Formkörper bevorzugt sind, in denen mindestens eine Kavität eine konkave, konvexe, kubische, tetragonale, orthorhombische, zylindrische, sphärische, zylindersegmentartige, scheibenförmige, tetraedrale, dodekahedrale, octahedrale, konische, pyramidale, ellipsoide, fünf-, sieben- und achteckigprismatische sowie rhombohedrische Form annehmen kann. Auch völlig irreguläre Kavitätenformen wie Pfeil- oder Tierformen, Bäume, Wolken usw. können realisiert werden. Wie auch bei den Basisformkörpern sind Kavitäten mit abgerundeten Ecken und Kanten oder mit abgerundeten Ecken und angefasten Kanten bevorzugt.

Die Größe der Kavität im Vergleich zum gesamten Formkörper richtet sich nach dem gewünschten Verwendungszweck der Formkörper. Je nachdem, ob in der zweiten abgemessenen Menge eine geringere oder größere Menge an Aktivsubstanz enthalten sein soll, kann die Größe der Kavität variieren. Unabhängig vom Verwendungszweck sind Wasch- und Reinigungsmittelpportionen bevorzugt, bei denen das Gewichtsverhältnis von Basisformkörper zu zweiter abgemessener Menge im Bereich von 1 : 1 bis 100 : 1, vorzugsweise von 2 : 1 bis 80 : 1, besonders bevorzugt von 3 : 1 bis 50 : 1 und insbesondere von 4 : 1 bis 30 : 1 beträgt.

Ähnliche Aussagen lassen sich zu den Oberflächenanteilen machen, die der Basisformkörper bzw. die zweite abgemessene Menge an der Gesamtoberfläche der Portion ausmachen. Hier sind Wasch- und Reinigungsmittelpportionen bevorzugt, bei denen die Oberfläche des zweiten abgemessenen Teils 1 bis 25%, vorzugsweise 2 bis 20%, besonders bevorzugt 3 bis 15% und insbesondere 4 bis 10% der Gesamtoberfläche des befüllten Formkörpers ausmacht.

Hat beispielsweise der Gesamtformkörper Abmessungen von 20 x 20 x 40 mm und somit eine Gesamtoberfläche von 40 cm², so sind zweite abgemessene Teile bevorzugt, die eine Oberfläche von 0,4 bis 10 cm², vorzugsweise 0,8 bis 8 cm², besonders bevorzugt von 1,2 bis 6 cm² und insbesondere von 1,6 bis 4 cm² aufweisen.

Der zweite abgemessene Teil und der Basisformkörper sind vorzugsweise optisch unterscheidbar eingefärbt. Neben der optischen Differenzierung können anwendungstechnische Vorteile.

Der Basisformkörper besitzt in bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung ein hohes spezifisches Gewicht. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, die dadurch gekennzeichnet sind, daß der Basisformkörper eine Dichte oberhalb von 1000 gdm^{-3} , vorzugsweise oberhalb von 1025 gdm^{-3} , besonders bevorzugt oberhalb von 1050 gdm^{-3} und insbesondere oberhalb von 1100 gdm^{-3} aufweist, sind erfindungsgemäß bevorzugt.

5 Weitere Einzelheiten zu physikalischen Parametern des Basisformkörpers bzw. der fertigen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bzw. -portionen sowie Angaben zur Herstellung finden sich weiter unten. Es folgt eine Darstellung der bevorzugten Inhaltsstoffe des Basisformkörpers, die – wie weiter oben dargelegt – auch Inhaltsstoffe der zweiten abgemessenen Menge sein können.

10 In den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern können alle üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzten Gerüststoffe enthalten sein, insbesondere also Zeolithe, Silikate, Carbonate, organische Co-builder und – wo keine ökologischen Vorurteile gegen ihren Einsatz bestehen – auch die Phosphate.

Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt, wobei β -Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO-A-91/08171 beschrieben ist.

20 Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1 : 2 bis 1 : 3,3, vorzugsweise von 1 : 2 bis 1 : 2,8 und insbesondere von 1 : 2 bis 1 : 2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/Verdichtung oder durch Über-trocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe lie-
25 fern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm be-
30 vorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silikate, welche ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern aufweisen, werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE-A-44 00 024 beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundierte amorphe Silikate und über-trocknete röntgenamorphe Silikate.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper sind dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper Silikat(e), vorzugsweise Alkalisilikate, besonders bevorzugt kristalline oder amorphe Alkalidisilikate, in Mengen von 10 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 50 Gew.-% und insbesondere von 20 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers, enthält.

Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird Zeolith MAP® (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Kommerziell erhältlich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einsetzbar ist beispielsweise auch ein Co-Kristallisat aus Zeolith X und Zeolith A (ca. 80 Gew.-% Zeolith X), das von der Firma CONDEA Augusta S.p.A. unter dem Markennamen VEGOBOND AX® vertrieben wird und durch die Formel



beschrieben werden kann. Der Zeolith kann dabei sowohl als Gerüststoff in einem granularen Compound eingesetzt, als auch zu einer Art "Abpuderung" der gesamten zu verpressenden Mischung verwendet werden, wobei üblicherweise beide Wege zur Inkorporation des Zeoliths in das Vorgemisch genutzt werden. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere
50 Teilchengröße von weniger als $10 \mu\text{m}$ (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Unter der Vielzahl der kommerziell erhältlichen Phosphate haben die Alkalimetallphosphate unter besonderer Bevorzugung von Pentanatrium- bzw. Pentakalium-triphsphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat) in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie die größte Bedeutung.

Alkalimetallphosphate ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall-(insbesondere Natrium- und Kalium-)Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man Metaphosphorsäuren $(\text{HPO}_3)_n$ und Orthophosphorsäure H_3PO_4 neben höhermolekularen Vertretern unterscheiden kann. Die Phosphate vereinen dabei mehrere Vorteile in sich: Sie wirken als Alkaliträger, verhindern Kalkbeläge auf Maschinenteilen bzw. Kalkinkrustationen in Geweben und tragen
60 überdies zur Reinigungsleistung bei.

Natriumdihydrogenphosphat, NaH_2PO_4 , existiert als Dihydrat (Dichte $1,91 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 60°) und als Monohydrat (Dichte $2,04 \text{ gcm}^{-3}$). Beide Salze sind weiße, in Wasser sehr leicht lösliche Pulver, die beim Erhitzen das Kristallwasser verlieren und bei 200°C in das schwach saure Diphosphat (Dinatriumhydrogendiphosphat, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$), bei höherer Temperatur in Natriumtrimetaphosphat ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$) und Maddrellsches Salz (siehe unten), übergehen. NaH_2PO_4 reagiert sauer; es entsteht, wenn Phosphorsäure mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 4,5 eingestellt und die Maische versprüht wird. Kaliumdihydrogenphosphat (primäres oder einbasiges Kaliumphosphat, Kaliumbiphosphat, KDP), KH_2PO_4 , ist ein weißes Salz der Dichte $2,33 \text{ gcm}^{-3}$, hat einen Schmelzpunkt 253° [Zersetzung unter Bildung von Kaliumpolyphosphat $(\text{KPO}_3)_x$] und ist leicht löslich in Wasser.

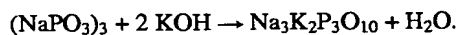
Dinatriumhydrogenphosphat (sekundäres Natriumphosphat), Na_2HPO_4 , ist ein farbloses, sehr leicht wasserlösliches kristallines Salz. Es existiert wasserfrei und mit 2 Mol. (Dichte $2,066 \text{ gcm}^{-3}$, Wasserverlust bei 95°), 7 Mol. (Dichte $1,68 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 48° unter Verlust von $5 \text{ H}_2\text{O}$) und 12 Mol. Wasser (Dichte $1,52 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 35° unter Verlust von $5 \text{ H}_2\text{O}$), wird bei 100° wasserfrei und geht bei stärkerem Erhitzen in das Diphosphat $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ über. Dinatriumhydrogenphosphat wird durch Neutralisation von Phosphorsäure mit Sodalösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator hergestellt. Dikaliumhydrogenphosphat (sekundäres od. zweibasiges Kaliumphosphat), K_2HPO_4 , ist ein amorphes, weißes Salz, das in Wasser leicht löslich ist.

Trinatriumphosphat, tertiäres Natriumphosphat, Na_3PO_4 , sind farblose Kristalle, die als Dodecahydrat eine Dichte von $1,62 \text{ gcm}^{-3}$ und einen Schmelzpunkt von $73\text{--}76^\circ\text{C}$ (Zersetzung), als Decahydrat (entsprechend $19\text{--}20\% \text{ P}_2\text{O}_5$) einen Schmelzpunkt von 100°C und in wasserfreier Form (entsprechend $39\text{--}40\% \text{ P}_2\text{O}_5$) eine Dichte von $2,536 \text{ gcm}^{-3}$ aufweisen. Trinatriumphosphat ist in Wasser unter alkalischer Reaktion leicht löslich und wird durch Eindampfen einer Lösung aus genau 1 Mol Dinatriumphosphat und 1 Mol NaOH hergestellt. Trikaliumphosphat (tertiäres oder dreibasiges Kaliumphosphat), K_3PO_4 , ist ein weißes, zerfließliches, körniges Pulver der Dichte $2,56 \text{ gcm}^{-3}$, hat einen Schmelzpunkt von 1340° und ist in Wasser mit alkalischer Reaktion leicht löslich. Es entsteht z. B. beim Erhitzen von Thomasschlacke mit Kohle und Kaliumsulfat. Trotz des höheren Preises werden in der Reinigungsmittel-Industrie die leichter löslichen, daher hochwirksamen, Kaliumphosphate gegenüber entsprechenden Natrium-Verbindungen vielfach bevorzugt.

Tetranatriumdiphosphat (Natriumpyrophosphat), $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, existiert in wasserfreier Form (Dichte $2,534 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 988° , auch 880° angegeben) und als Decahydrat (Dichte $1,815\text{--}1,836 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 94° unter Wasserverlust). Bei Substanzen sind farblose, in Wasser mit alkalischer Reaktion lösliche Kristalle. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ entsteht beim Erhitzen von Dinatriumphosphat auf $> 200^\circ$ oder indem man Phosphorsäure mit Soda im stöchiometrischem Verhältnis umsetzt und die Lösung durch Versprühen entwässert. Das Decahydrat komplexiert Schwermetall-Salze und Härtebildner und verringert daher die Härte des Wassers. Kaliumdiphosphat (Kaliumpyrophosphat), $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, existiert in Form des Trihydrats und stellt ein farbloses, hygroskopisches Pulver mit der Dichte $2,33 \text{ gcm}^{-3}$ dar, das in Wasser löslich ist, wobei der pH-Wert der 1%igen Lösung bei 25° $10,4$ beträgt.

Durch Kondensation des NaH_2PO_4 bzw. des KH_2PO_4 entstehen höhermol. Natrium- und Kaliumphosphate, bei denen man cyclische Vertreter, die Natrium- bzw. Kaliummetaphosphate und kettenförmige Typen, die Natrium- bzw. Kaliumpolyphosphate, unterscheiden kann. Insbesondere für letztere sind eine Vielzahl von Bezeichnungen in Gebrauch: Schmelz- oder Glühphosphate, Grahamsches Salz, Kurrolsches und Maddrellsches Salz. Alle höheren Natrium- und Kaliumphosphate werden gemeinsam als kondensierte Phosphate bezeichnet.

Das technisch wichtige Pentanatriumtriphosphat, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Natriumtripolyphosphat), ist ein wasserfrei oder mit $6 \text{ H}_2\text{O}$ kristallisierendes, nicht hygroskopisches, weißes, wasserlösliches Salz der allgemeinen Formel $\text{NaO}[\text{P}(\text{O})(\text{ONa})\text{O}]_n\text{Na}$ mit $n = 3$. In 100 g Wasser lösen sich bei Zimmertemperatur etwa 17 g , bei 60° ca. 20 g , bei 100° rund 32 g des kristallwasserfreien Salzes; nach zweistündigem Erhitzen der Lösung auf 100° entstehen durch Hydrolyse etwa 8% Orthophosphat und 15% Diphosphat. Bei der Herstellung von Pentanatriumtriphosphat wird Phosphorsäure mit Sodalösung oder Natronlauge im stöchiometrischen Verhältnis zur Reaktion gebracht und die Lsg. durch Versprühen entwässert. Ähnlich wie Grahamsches Salz und Natriumdiphosphat löst Pentanatriumtriphosphat viele unlösliche Metall-Verbindungen (auch Kalkseifen usw.). Pentakaliumtriphosphat, $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Kaliumtripolyphosphat), kommt beispielsweise in Form einer $50 \text{ gew.}\%$ -igen Lösung ($> 23\% \text{ P}_2\text{O}_5$, $25\% \text{ K}_2\text{O}$) in den Handel. Die Kaliumpolyphosphate finden in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie breite Verwendung. Weiter existieren auch Natriumkaliumtripolyphosphate, welche ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar sind. Diese entstehen beispielsweise, wenn man Natriumtrimetaphosphat mit KOH hydrolysiert:



Diese sind erfindungsgemäß genau wie Natriumtripolyphosphat, Kaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus diesen beiden einsetzbar; auch Mischungen aus Natriumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Gemische aus Natriumtripolyphosphat und Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat sind erfindungsgemäß einsetzbar.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper sind dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper Phosphat(e), vorzugsweise Alkalimetallphosphat(e), besonders bevorzugt Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat), in Mengen von 20 bis $80 \text{ Gew.}\%$, vorzugsweise von 25 bis $75 \text{ Gew.}\%$ und insbesondere von 30 bis $70 \text{ Gew.}\%$, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers, enthält.

Als weitere Bestandteile können Alkaliträger zugegen sein. Als Alkaliträger gelten beispielsweise Alkalimetallhydroxide, Alkalimetallcarbonate, Alkalimetallhydrogencarbonate, Alkalimetallsesquicarbonat, die genannten Alkalisilikate, Alkalimetasilikate, und Mischungen der vorgenannten Stoffe, wobei im Sinne dieser Erfindung bevorzugt die Alkalicarbonat, insbesondere Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Natriumsesquicarbonat eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist ein Buildersystem enthaltend eine Mischung aus Tripolyphosphat und Natriumcarbonat. Ebenfalls besonders bevorzugt ist ein Buildersystem enthaltend eine Mischung aus Tripolyphosphat und Natriumcarbonat und Natriumdisilikat.

In besonders bevorzugten Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern enthält der Basisformkörper Carbonat(e) und/oder Hydrogencarbonat(e), vorzugsweise Alkalicarbonat, besonders bevorzugt Natriumcarbonat, in Mengen von 5 bis $50 \text{ Gew.}\%$, vorzugsweise von $7,5$ bis $40 \text{ Gew.}\%$ und insbesondere von 10 bis $30 \text{ Gew.}\%$, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers.

Als organische Cobuilder können in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern insbesondere Polycarboxylate/Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine, weitere organische Cobuilder (siehe unten) sowie Phosphonate eingesetzt werden. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und mildereren pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

Als Builder sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol.

Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich im Sinne dieser Schrift um gewichtsmittlere Molmassen M_w der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtsangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsulfonsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel deutlich höher als die in dieser Schrift angegebenen Molmassen.

Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 2000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 2000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 3000 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

Geeignet sind weiterhin copolymere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2000 bis 70000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis 50000 g/mol und insbesondere 30000 bis 40000 g/mol.

Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wäßrige Lösung eingesetzt werden. Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten.

Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen DE-A-43 03 320 und DE-A-44 17 734 beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate, von denen in der deutschen Patentanmeldung DE-A-195 40 086 offenbart wird, daß sie neben Cobuilder-Eigenschaften auch eine bleichstabilisierende Wirkung aufweisen.

Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500000 g/mol. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30000 g/mol.

Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Derartige oxidierte Dextrine und Verfahren ihrer Herstellung sind beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen EP-A-0 232 202, EP-A-0 427 349, EP-A-0 472 042 und EP-A-0 542 496 sowie den internationalen Patentanmeldungen WO 92/18542, WO 93/08251, WO 93/16110, WO 94/28030, WO 95/07303, WO 95/12619 und WO 95/20608 bekannt. Ebenfalls geeignet ist ein oxidiertes Oligosaccharid gemäß der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 00 018. Ein an C₆ des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat, sind weitere geeignete Cobuilder. Dabei wird Ethylendiamin-N,N'-disuccinat (EDDS) bevorzugt in Form seiner Natrium- oder Magnesiumsalze verwendet. Weiterhin bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuc-

cinat. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silicathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%.

Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten. Derartige Cobuilder werden beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO 95/20029 beschrieben.

Eine weitere Substanzklasse mit Cobuildereigenschaften stellen die Phosphonate dar. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Mittel auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden.

Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkalitionen auszubilden, als Cobuilder eingesetzt werden.

Die Menge an Gerüststoff beträgt üblicherweise zwischen 10 und 70 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 15 und 60 Gew.-% und insbesondere zwischen 20 und 50 Gew.-%. Wiederum ist die Menge an eingesetzten Buildern abhängig vom Verwendungszweck, so daß Bleichmitteltabletten höhere Mengen an Gerüststoffen aufweisen können (beispielsweise zwischen 20 und 70 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 25 und 65 Gew.-% und insbesondere zwischen 30 und 55 Gew.-%), als beispielsweise Waschmitteltabletten (üblicherweise 10 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 12,5 bis 45 Gew.-% und insbesondere zwischen 17,5 und 37,5 Gew.-%).

Bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper enthalten weiterhin ein oder mehrere Tensid(e). In den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern können anionische, nichtionische, kationische und/oder amphotere Tenside beziehungsweise Mischungen aus diesen eingesetzt werden. Bevorzugt sind aus anwendungstechnischer Sicht für Waschmitteltabletten Mischungen aus anionischen und nichtionischen Tensiden und für Reinigungsmitteltabletten nichtionische Tenside. Der Gesamtensidgehalt der Formkörper liegt im Falle von Waschmitteltabletten bei 5 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Formkörpergewicht, wobei Tensidgehalte über 15 Gew.-% bevorzugt sind, während Reinigungsmitteltabletten für das maschinelle Geschirrspülen vorzugsweise unter 5 Gew.-% Tensid(e) enthalten.

Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C₉₋₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d. h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂₋₁₈-Monoolefinen mit end- oder innerständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C₁₂₋₁₈-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z. B. die α -sulfonylierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

Weitere geeignete Aniontenside sind sulfurierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfurierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C₁₂-C₁₈-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C₁₀-C₂₀-Oxoalkohole und diejenigen Halbestern sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die C₁₂-C₁₆-Alkylsulfate und C₁₂-C₁₅-Alkylsulfate sowie C₁₄-C₁₅-Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,075,041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN® erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C₇₋₂₁-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C₉₋₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂₋₁₈-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Weitere geeignete Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C₈₋₁₈-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingegengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie

insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z. B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

- 5 Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z. B. aus
 10 Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂₋₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉₋₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃₋₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂₋₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂₋₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂₋₁₈-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

- Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel RO(G)_x eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten
 20 aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

- Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid
 25 oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO-A-90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

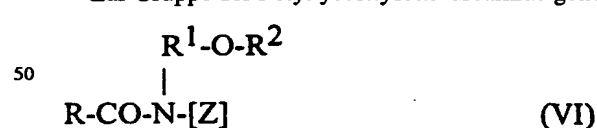
- 30 Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (V),



- 40 in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R¹ für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (VI),



- 55 in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R¹ für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R² für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C₁₋₄-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes.

- 60 [Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise nach der Lehre der internationalen Anmeldung WO-A-95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

- 65 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind als Waschmitteltabletten Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, die anionische(s) und nichtionische(s) Tensid(e) enthalten, wobei anwendungstechnische Vorteile aus bestimmten Mengenverhältnissen, in denen die einzelnen Tensidklassen eingesetzt werden, resultieren können.

So sind beispielsweise Wasch- und Reinigungsmittelformkörper besonders bevorzugt, bei denen das Verhältnis von

Aniontensid(en) zu Niotensid(en) zwischen 10 : 1 und 1 : 10, vorzugsweise zwischen 7,5 : 1 und 1 : 5 und insbesondere zwischen 5 : 1 und 1 : 2 beträgt. Bevorzugt sind auch Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, die Tensid(e), vorzugsweise anionische(s) und/oder nichtionische(s) Tensid(e), in Mengen von 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 7,5 bis 35 Gew.-%, besonders bevorzugt von 10 bis 30 Gew.-% und insbesondere von 12,5 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Formkörpergewicht, enthalten.

Es kann aus anwendungstechnischer Sicht Vorteile haben, wenn bestimmte Tensidklassen in einigen Phasen der Wasch- und Reinigungsmittelformkörper oder im gesamten Formkörper, d. h. in allen Phasen, nicht enthalten sind. Eine weitere wichtige Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sieht daher vor, daß mindestens eine Phase der Formkörper frei von nichtionischen Tensiden ist.

Umgekehrt kann aber auch durch den Gehalt einzelner Phasen oder des gesamten Formkörpers, d. h. aller Phasen, an bestimmten Tensiden ein positiver Effekt erzielt werden. Das Einbringen der oben beschriebenen Alkylpolyglycoside hat sich dabei als vorteilhaft erwiesen, so daß Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt sind, in denen mindestens eine Phase der Formkörper Alkylpolyglycoside enthält.

Ähnlich wie bei den nichtionischen Tensiden können auch aus dem Weglassen von anionischen Tensiden aus einzelnen oder allen Phasen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper resultieren, die sich für bestimmte Anwendungsgebiete besser eignen. Es sind daher im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Wasch- und Reinigungsmittelformkörper denkbar, bei denen mindestens eine Phase der Formkörper frei von anionischen Tensiden ist.

Wie bereits erwähnt, beschränkt sich der Einsatz von Tensiden bei Reinigungsmitteltabletten für das maschinelle Geschirrspülen vorzugsweise auf den Einsatz nichtionischer Tenside in geringen Mengen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt als Reinigungsmitteltabletten einzusetzende Wasch- und Reinigungsmittelformkörper sind dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper Gesamtensidgehalte unterhalb von 5 Gew.-%, vorzugsweise unterhalb von 4 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb von 3 Gew.-% und insbesondere unterhalb von 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers, aufweist. Als Tenside werden in maschinellen Geschirrspülmitteln üblicherweise lediglich schwachschäumende nichtionische Tenside eingesetzt. Vertreter aus den Gruppen der anionischen, kationischen oder amphoteren Tenside haben dagegen eine geringere Bedeutung. Mit besonderem Vorzug enthalten die erfindungsgemäßen Reinigungsmittelformkörper für das maschinelle Geschirrspülen nichtionische Tenside, insbesondere nichtionische Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole. Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z. B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂₋₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉₋₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃₋₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂₋₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂₋₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂₋₁₈-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Um den Zerfall hochverdichteter Formkörper zu erleichtern, ist es möglich, Desintegrationshilfsmittel, sogenannte Tabletten Sprengmittel, in diese einzuarbeiten, um die Zerfallszeiten zu verkürzen. Unter Tabletten Sprengmitteln bzw. Zerfallsbeschleunigern werden gemäß Römpf (9. Auflage, Bd. 6, S. 4440) und Voigt "Lehrbuch der pharmazeutischen Technologie" (6. Auflage, 1987, S. 182-184) Hilfsstoffe verstanden, die für den raschen Zerfall von Tabletten in Wasser oder Magensaft und für die Freisetzung der Pharmaka in resorbierbarer Form sorgen.

Diese Stoffe, die auch aufgrund ihrer Wirkung als "Spreng"mittel bezeichnet werden, vergrößern bei Wasserzutritt ihr Volumen, wobei einerseits das Eigenvolumen vergrößert (Quellung), andererseits auch über die Freisetzung von Gasen ein Druck erzeugt werden kann, der die Tablette in kleinere Partikel zerfallen läßt. Altbekannte Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise Carbonat/Citronensäure-Systeme, wobei auch andere organische Säuren eingesetzt werden können. Quellende Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise synthetische Polymere wie Polyvinylpyrrolidon (PVP) oder natürliche Polymere bzw. modifizierte Naturstoffe wie Cellulose und Stärke und ihre Derivate, Alginat oder Calcium-Derivate.

Bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper enthalten 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere 4 bis 6 Gew.-% eines oder mehrerer Desintegrationshilfsmittel, jeweils bezogen auf das Formkörpergewicht. Enthält nur der Basisformkörper Desintegrationshilfsmittel, so beziehen sich die genannten Angaben nur auf das Gewicht des Basisformkörpers.

Als bevorzugte Desintegrationsmittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, so daß bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper ein solches Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere 4 bis 6 Gew.-% enthalten. Reine Cellulose weist die formale Bruttozusammensetzung (C₆H₁₀O₅)_n auf und stellt formal betrachtet ein β -1,4-Polyacetal von Cellobiose dar, die ihrerseits aus zwei Molekülen Glucose aufgebaut ist. Geeignete Cellulosen bestehen dabei aus ca. 500 bis 5000 Glucose-Einheiten und haben demzufolge durchschnittliche Molmassen von 50.000 bis 500.000. Als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis verwendbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Cellulose-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Cellulose erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Cellulosen umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Cellulosen, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Cellulose-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Cellulose-Derivate fallen beispielsweise Alkalicellulosen, Carboxymethylcellulose (CMC), Celluloseester und

-ether sowie Aminocellulosen. Die genannten Cellulosederivate werden vorzugsweise nicht allein als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, sondern in Mischung mit Cellulose verwendet. Der Gehalt dieser Mischungen an Cellulosederivaten beträgt vorzugsweise unterhalb 50 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb 20 Gew.-%, bezogen auf das Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis. Besonders bevorzugt wird als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis reine Cellulose eingesetzt, die frei von Cellulosederivaten ist.

Die als Desintegrationshilfsmittel eingesetzte Cellulose wird vorzugsweise nicht in feinteiliger Form eingesetzt, sondern vor dem Zumischen zu den zu verpressenden Vormischungen in eine gröbere Form überführt, beispielsweise granuliert oder kompaktiert. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, die Sprengmittel in granularer oder gegebenenfalls coganulierter Form enthalten, werden in den deutschen Patentanmeldungen DE 197 09 991 (Stefan Herzog) und DE 197 10 254 (Henkel) sowie der internationalen Patentanmeldung WO 98/40463 (Henkel) beschrieben. Diesen Schriften sind auch nähere Angaben zur Herstellung granulierter, kompakterter oder coganulierter Cellulosesprengmittel zu entnehmen. Die Teilchengrößen solcher Desintegrationsmittel liegen zumeist oberhalb 200 µm, vorzugsweise zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 300 und 1600 µm und insbesondere zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 400 und 1200 µm. Die vorstehend genannten und in den zitierten Schriften näher beschriebenen größeren Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt als Desintegrationshilfsmittel einzusetzen und im Handel beispielsweise unter der Bezeichnung Arbocel® TF-30-HG von der Firma Rettenmaier erhältlich.

Als weiteres Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis oder als Bestandteil dieser Komponente kann mikrokristalline Cellulose verwendet werden. Diese mikrokristalline Cellulose wird durch partielle Hydrolyse von Cellulosen unter solchen Bedingungen erhalten, die nur die amorphen Bereiche (ca. 30% der Gesamt-Cellulosemasse) der Cellulosen angreifen und vollständig auflösen, die kristallinen Bereiche (ca. 70%) aber unbeschadet lassen. Eine nachfolgende Desaggregation der durch die Hydrolyse entstehenden mikrofeinen Cellulosen liefert die mikrokristallinen Cellulosen, die Primärteilchengrößen von ca. 5 µm aufweisen und beispielsweise zu Granulaten mit einer mittleren Teilchengröße von 200 µm kompaktierbar sind.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper enthalten zusätzlich ein Desintegrationshilfsmittel, vorzugsweise ein Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis, vorzugsweise in granularer, coganulierter oder kompakterter Form, in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere von 4 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Formkörpergewicht.

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper können darüber hinaus sowohl im Basisformkörper als auch in der Muldenfüllung ein gasentwickelndes Brausesystem enthalten. Das gasentwickelnde Brausesystem kann aus einer einzigen Substanz bestehen, die bei Kontakt mit Wasser ein Gas freisetzt. Unter diesen Verbindungen ist insbesondere das Magnesiumperoxid zu nennen, das bei Kontakt mit Wasser Sauerstoff freisetzt. Üblicherweise besteht das gasfreisetzende Sprudelsystem jedoch seinerseits aus mindestens zwei Bestandteilen, die miteinander unter Gasbildung reagieren. Während hier eine Vielzahl von Systemen denk- und ausführbar ist, die beispielsweise Stickstoff, Sauerstoff oder Wasserstoff freisetzen, wird sich das in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern eingesetzte Sprudelsystem sowohl anhand ökonomischer als auch anhand ökologischer Gesichtspunkte auswählen lassen. Bevorzugte Brausesysteme bestehen aus Alkalimetallcarbonat und/oder -hydrogencarbonat sowie einem Acidifizierungsmittel, das geeignet ist, aus den Alkalimetallsalzen in wäßrige Lösung Kohlendioxid freizusetzen.

Bei den Alkalimetallcarbonaten bzw. -hydrogencarbonaten sind die Natrium- und Kaliumsalze aus Kostengründen gegenüber den anderen Salzen deutlich bevorzugt. Selbstverständlich müssen nicht die betreffenden reinen Alkalimetallcarbonate bzw. -hydrogencarbonate eingesetzt werden; vielmehr können Gemische unterschiedlicher Carbonate und Hydrogencarbonate aus waschtechnischem Interesse bevorzugt sein.

In bevorzugten Wasch- und Reinigungsmittelformkörper werden als Brausesystem 2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 15 Gew.-% und insbesondere 5 bis 10 Gew.-% eines Alkalimetallcarbonats oder -hydrogencarbonats sowie 1 bis 15, vorzugsweise 2 bis 12 und insbesondere 3 bis 10 Gew.-% eines Acidifizierungsmittels, jeweils bezogen auf den gesamten Formkörper, eingesetzt.

Als Acidifizierungsmittel, die aus den Alkalisalzen in wäßriger Lösung Kohlendioxid freisetzen, sind beispielsweise Borsäure sowie Alkalimetallhydrogensulfate, Alkalimetalldihydrogenphosphate und andere anorganische Salze einsetzbar. Bevorzugt werden allerdings organische Acidifizierungsmittel verwendet, wobei die Citronensäure ein besonders bevorzugtes Acidifizierungsmittel ist. Einsetzbar sind aber auch insbesondere die anderen festen Mono-, Oligo- und Polycarbonsäuren. Aus dieser Gruppe wiederum bevorzugt sind Weinsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Oxalsäure sowie Polyacrylsäure. Organische Sulfonsäuren wie Amidosulfonsäure sind ebenfalls einsetzbar. Kommerziell erhältlich und als Acidifizierungsmittel im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls bevorzugt einsetzbar ist Sokalan® DCS (Warenzeichen der BASF), ein Gemisch aus Bernsteinsäure (max. 31 Gew.-%), Glutarsäure (max. 50 Gew.-%) und Adipinsäure (max. 33 Gew.-%).

Bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, bei denen als Acidifizierungsmittel im Brausesystem ein Stoff aus der Gruppe der organischen Di-, Tri- und Oligocarbonsäuren bzw. Gemische aus diesen eingesetzt werden.

Neben den genannten Bestandteilen Builder, Tensid und Desintegrationshilfsmittel, können die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper weitere in Wasch- und Reinigungsmittel übliche Inhaltsstoffe aus der Gruppe der Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Farbstoffe, Duftstoffe, optischen Aufheller, Enzyme, Schauminhibitoren, Silikonöle, Antiredepositionsmittel, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren und Korrosionsinhibitoren enthalten.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H₂O₂ liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H₂O₂ liefernde persaurer Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelainsäure, Phthaliminopersäure oder Diperdodecandisäure. Erfindungsgemäße Reinigungsmittel können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel enthalten. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie z. B. Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden. Bevor-

zugte Vertreter sind (a) die Peroxybenzoesäure und ihre ringssubstituierten Derivate, wie Alkylperoxybenzoesäuren, aber auch Peroxy- α -Naphthoesäure und Magnesium-monoperphthalat, (b) die aliphatischen oder substituiert aliphatischen Peroxysäuren, wie Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure, ϵ -Phthalimido-peroxycapronsäure [Phthalimidoperoxyhexansäure (PAP)], o-Carboxybenzamido-peroxycapronsäure, N-nonenylamidoperadipinsäure und N-nonenylamidopersuccinate, und (c) aliphatische und araliphatische Peroxydicarbonsäuren, wie 1,12-Diperoxydicarbonsäure, 1,9-Diperoxyazelaensäure, Diperoxysebacinsäure, Diperoxybrassylsäure, die Diperoxy-phthalsäuren, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure, N,N-Terephthaloyl-di(6-aminopercapronsäure) können eingesetzt werden.

Als Bleichmittel in den erfindungsgemäßen Reinigungsmittelformkörpern für das maschinelle Geschirrspülen können auch Chlor oder Brom freisetzende Substanzen eingesetzt werden. Unter den geeigneten Chlor oder Brom freisetzenden Materialien kommen beispielsweise heterocyclische N-Brom- und N-Chloramide, beispielsweise Trichlorisocyanursäure, Tribromisocyanursäure, Dibromisocyanursäure und/oder Dichlorisocyanursäure (DICA) und/oder deren Salze mit Kationen wie Kalium und Natrium in Betracht. Hydantoinverbindungen, wie 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydantoin sind ebenfalls geeignet.

Die Bleichmittel werden in maschinellen Geschirrspülmitteln üblicherweise in Mengen von 1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 2,5 bis 20 Gew.-% und insbesondere von 5 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Mittel, eingesetzt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung beziehen sich die genannten Mengenanteile auf das Gewicht des Basisformkörpers.

Bleichaktivatoren, die die Wirkung der Bleichmittel unterstützen, können ebenfalls Bestandteil des Basisformkörpers sein. Bekannte Bleichaktivatoren sind Verbindungen, die eine oder mehrere N- bzw. O-Acylgruppen enthalten, wie Substanzen aus der Klasse der Anhydride, der Ester, der Imide und der acylierten Imidazole oder Oxime. Beispiele sind Tetraacetythyldiamin TAED, Tetraacetylmethyldiamin TAMD und Tetraacetylhexyldiamin TAHM, aber auch Pentaacetylglucose PAG, 1,5-Diacetyl-2,2-dioxohexahydro-1,3,5-triazin DADHT und Isatosäureanhydrid ISA.

Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetythyldiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetyl-glykoloril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran, n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA), und die aus den deutschen Patentanmeldungen DE 196 16 693 und DE 196 16 767 bekannten Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglucose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam. Hydrophil substituierte Acylacetale und Acylactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Die Bleichaktivatoren werden in maschinellen Geschirrspülmitteln üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 0,25 bis 15 Gew.-% und insbesondere von 1 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Mittel, eingesetzt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung beziehen sich die genannten Mengenanteile auf das Gewicht des Basisformkörpers.

Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren in die Klarspülerpartikel eingearbeitet werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru- oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

Bevorzugt werden Bleichaktivatoren aus der Gruppe der mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetythyldiamin (TAED), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA), vorzugsweise in Mengen bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 8 Gew.-%, besonders 2 bis 8 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 6 Gew.-% bezogen auf das gesamte Mittel, eingesetzt.

Bleichverstärkende Übergangsmetallkomplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti und/oder Ru, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(amin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans, des Mangansulfats werden in üblichen Mengen, vorzugsweise in einer Menge bis zu 5 Gew.-%, insbesondere von 0,0025 Gew.-% bis 1 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,01 Gew.-% bis 0,25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, eingesetzt. Aber in spezielle Fällen kann auch mehr Bleichaktivator eingesetzt werden.

Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, die dadurch gekennzeichnet sind, daß der Basisformkörper Bleichmittel aus der Gruppe der Sauerstoff oder Halogen-Bleichmittel, insbesondere der Chlorbleichmittel, unter besonderer Bevorzugung von Natriumperborat und Natriumpercarbonat, in Mengen von 2 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 20 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers Masse, enthält, sind eine erfindungsgemäß bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

Es ist ebenfalls bevorzugt, daß der Basisformkörper und/oder die Muldenfüllung Bleichaktivatoren enthalten. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, bei denen der Basisformkörper Bleichaktivatoren aus den Gruppen der mehrfach acylierten Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetythyldiamin (TAED), der N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), der acylierten Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS) und n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA), in Mengen von 0,25 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 10 Gew.-% und insbesondere von 1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers, enthält, sind ebenfalls bevorzugt.

Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittelformkörper können insbesondere im Basisformkörper zum Schutze des

Spülgutes oder der Maschine Korrosionsinhibitoren enthalten, wobei besonders Silberschutzmittel im Bereich des maschinellen Geschirrspülens eine besondere Bedeutung haben. Einsetzbar sind die bekannten Substanzen des Standes der Technik. Allgemein können vor allem Silberschutzmittel ausgewählt aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe eingesetzt werden. Besonders bevorzugt zu verwenden sind Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol. Man findet in Reinigerformulierungen darüber hinaus häufig aktivchlorhaltige Mittel, die das Korrodieren der Silberoberfläche deutlich vermindern können. In chlorfreien Reinigern werden besonders Sauerstoff und stickstoffhaltige organische redoxaktive Verbindungen, wie zwei- und dreiwertige Phenole, z. B. Hydrochinon, Brenzkatechin, Hydroxyhydrochinon, Gallussäure, Phloroglucin, Pyrogallol bzw. Derivate dieser Verbindungsklassen. Auch salz- und komplexartige anorganische Verbindungen, wie Salze der Metalle Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co und Ce finden häufig Verwendung. Bevorzugt sind hierbei die Übergangsmetallsalze, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(amin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt-(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans und des Mangansulfats. Ebenfalls können Zinkverbindungen zur Verhinderung der Korrosion am Spülgut eingesetzt werden.

In im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugten Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern enthält der Basisformkörper Silberschutzmittel aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe, besonders bevorzugt Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol, in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 4 Gew.-% und insbesondere von 0,5 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers.

Selbstverständlich kann aber auch die Muldenfüllung Silberschutzmittel enthalten, wobei der Basisformkörper entweder ebenfalls Silberschutzmittel enthält oder frei von solchen Verbindungen ist.

Neben den vorstehend genannten Inhaltsstoffen bieten sich weitere Substanzklassen zur Inkorporation in Wasch- und Reinigungsmittel an. So sind Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, bei denen der Basisformkörper weiterhin einen oder mehrere Stoffe aus den Gruppen der Enzyme, Korrosionsinhibitoren, Belagsinhibitoren, Cobuilder, Farb- und/oder Duftstoffe in Gesamtmengen von 6 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 7,5 bis 25 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers, enthält.

Als Enzyme kommen in den Basisformkörpern insbesondere solche aus der Klassen der Hydrolasen wie der Proteasen, Esterasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkende Enzyme, Amylasen, Glykosylhydrolasen und Gemische der genannten Enzyme in Frage. Alle diese Hydrolasen tragen zur Entfernung von Verschmutzungen wie protein-, fett- oder stärkehaltigen Verfleckungen bei. Zur Bleiche können auch Oxidoreduktasen eingesetzt werden. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Coprinus cinereus* und *Humicola insolens* sowie aus deren gentechnisch modifizierten Varianten gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen, insbesondere jedoch Protease und/oder Lipase-haltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere alpha-Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulanasen und Pektinasen.

Die Enzyme können an Trägerstoffe adsorbiert oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis etwa 4,5 Gew.-% betragen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Reinigungsmittelformkörper sind dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper Protease und/oder Amylase enthält.

Dadurch, daß die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper das bzw. die Enzym(e) in zwei prinzipiell unterschiedlichen Bereichen enthalten können, lassen sich Formkörper mit sehr genau definierter Enzymfreisetzung und -wirkung bereitstellen. Die nachstehende Tabelle gibt eine Übersicht über mögliche Enzymverteilungen in erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern:

| Basisformkörper | zweite abgemessene Menge | |
|-----------------------------|-----------------------------|----|
| Amylase | - | 5 |
| Protease | - | |
| Lipase | - | |
| Amylase + Protease | - | |
| Amylase + Lipase | - | 10 |
| Protease + Lipase | - | |
| Amylase + Protease + Lipase | - | |
| - | Amylase | |
| - | Protease | 15 |
| - | Lipase | |
| - | Amylase + Protease | |
| - | Amylase + Lipase | 20 |
| - | Protease + Lipase | |
| - | Amylase + Protease + Lipase | |
| Amylase | Amylase | |
| Protease | Amylase | 25 |
| Amylase + Protease | Amylase | |
| Amylase | Protease | |
| Protease | Protease | |
| Amylase + Protease | Protease | 30 |
| Amylase | Amylase + Protease | |
| Protease | Amylase + Protease | |
| Amylase + Protease | Amylase + Protease | 35 |
| Lipase | Amylase | |
| Amylase + Lipase | Amylase | |
| Protease + Lipase | Amylase | |
| Amylase + Protease + Lipase | Amylase | 40 |
| Lipase | Protease | |
| Amylase + Lipase | Protease | |
| Protease + Lipase | Protease | |
| Amylase + Protease + Lipase | Protease | 45 |
| Lipase | Amylase + Protease | |
| Amylase + Lipase | Amylase + Protease | |
| Protease + Lipase | Amylase + Protease | |
| Amylase + Protease + Lipase | Amylase + Protease | 50 |

Farb- und Duftstoffe können den erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmitteln sowohl im Basisformkörper als auch in der Region zugesetzt werden, um den ästhetischen Eindruck der entstehenden Produkte zu verbessern und dem Verbraucher neben der Leistung ein visuell und sensorisch "typisches und unverwechselbares" Produkt zur Verfügung zu stellen. Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können einzelne Riechstoffverbindungen, z. B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z. B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z. B. die linearen Alkanale mit 8–18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z. B. die Jonone, α -Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpineol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z. B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliöl, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

Die Duftstoffe können direkt in die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel eingearbeitet werden, es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen, die die Haftung des Parfüms auf der Wäsche verstärken und durch eine langsamere Duftfreisetzung für langanhaltenden Duft der Textilien sorgen. Als solche Trägermaterialien haben sich beispielsweise Cyclodextrine bewährt, wobei die Cyclodextrin-Parfüm-Komplexe zusätzlich noch mit weiteren Hilfsstoffen beschichtet werden können.

Um den ästhetischen Eindruck der erfindungsgemäßen Mittel zu verbessern, kann es (oder Teile davon) mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden. Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber den mit den Mitteln zu behandelnden Substraten wie Textilien, Glas, Keramik oder Kunststoffgeschirr, um diese nicht anzufärben.

Die zweite abgemessene Menge, die vorzugsweise ein beschichteter Preßkörper ist, kann an oder in den "Basisformkörper" geklebt werden. Es ist aber auch möglich, den Basisformkörper mit einer Kavität auszustatten (siehe oben) und die zweite abgemessene Menge in diese Kavität einzufügen. Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittelpportionen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die zweite abgemessene Menge ein beschichteter, vorzugsweise mehrfach beschichteter Preßkörper ist, welcher in die Kavität des Basisformkörper eingeklebt vorliegt.

Als Haftvermittler zum Einkleben lassen sich Stoffe einsetzen die den Formkörperflächen, auf die sie aufgetragen werden, eine ausreichende Haftfähigkeit ("Klebrigkeit") verleihen, damit die im nachfolgenden Verfahrensschritt aufgetragenen Substanzen dauerhaft an der Fläche haften. Prinzipiell bieten sich hier die in der einschlägigen Klebstoffliteratur und insbesondere in den Monographien hierzu erwähnten Substanzen an, wobei im Rahmen der vorliegenden Erfindung dem Aufbringen von Schmelzen, welche bei erhöhter Temperatur haftvermittelnd wirken, nach Abkühlung aber nicht mehr klebrig, sondern fest sind, eine besondere Bedeutung zukommt.

Neben den weiter oben ausführlich beschriebenen Hüllsubstanzen bieten sich insbesondere Polymerlösungen, bsp. Lösungen der oben beschriebenen Cobuilder oder Lösungen der oben beschriebenen Materialien für die optionale zweite Coatingschicht, an.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Wasch- oder Reinigungsmittelformkörpern mit kontrollierter Wirkstofffreisetzung, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man einen Preßkörper aus wasch- oder reinigungsaktiver Zubereitung mit einem Polymer beschichtet und auf bzw. in einen Preßkörper aus wasch- oder reinigungsaktiver Zubereitung klebt.

Die Herstellung sowohl des nachfolgend zu beschichtenden Preßkörpers als auch des Basisformkörpers erfolgt vorzugsweise mit Hilfe von dem Fachmann bekannten Tablettiermethoden. Hierbei werden partikelförmige Vorgemische durch Anwendung von Druck in Formkörper überführt.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn das zu Basisformkörpern oder Preßkörpern verpreßte Vorgemisch bestimmten physikalischen Kriterien genügt. Bevorzugte Verfahren sind beispielsweise dadurch gekennzeichnet, daß das teilchenförmige Vorgemisch ein Schüttgewicht von mindestens 500 g/l, vorzugsweise mindestens 600 g/l und insbesondere mindestens 700 g/l aufweist.

Auch die Partikelgröße des verpreßten Vorgemischs genügt vorzugsweise bestimmten Kriterien: Verfahren, bei denen das teilchenförmige Vorgemisch Teilchengrößen zwischen 100 und 2000 µm, vorzugsweise zwischen 200 und 1800 µm, besonders bevorzugt zwischen 400 und 1600 µm und insbesondere zwischen 600 und 1400 µm, aufweist, sind erfindungsgemäß bevorzugt. Eine weiter eingengegte Partikelgröße in den zu verpressenden Vorgemischen kann zur Erlangung vorteilhafter Formkörpereigenschaften eingestellt werden. In bevorzugten Varianten für des erfindungsgemäßen Verfahrens weist das verpreßte teilchenförmige Vorgemisch eine Teilchengrößenverteilung auf, bei der weniger als 10 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 7,5 Gew.-% und insbesondere weniger als 5 Gew.-% der Teilchen größer als 1600 µm oder kleiner als 200 µm sind. Hierbei sind engere Teilchengrößenverteilungen weiter bevorzugt. Besonders vorteilhafte Verfahrensvarianten sind dabei dadurch gekennzeichnet, daß das verpreßte teilchenförmige Vorgemisch eine Teilchengrößenverteilung aufweist, bei der mehr als 30 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 40 Gew.-% und insbesondere mehr als 50 Gew.-% der Teilchen eine Teilchengröße zwischen 600 und 1000 µm aufweisen.

Bei der Durchführung des Verfahrensschritts "Tablettierung" ist das erfindungsgemäße Verfahren nicht darauf beschränkt, daß lediglich ein teilchenförmiges Vorgemisch zu einem Formkörper verpreßt wird. Vielmehr läßt sich der Verfahrensschritt a) auch dahingehend erweitern, daß man in an sich bekannter Weise mehrschichtige Formkörper herstellt, indem man zwei oder mehrere Vorgemische bereitet, die aufeinander verpreßt werden. Hierbei wird das zuerst eingefüllte Vorgemisch leicht vorverpreßt, um eine glatte und parallel zum Formkörperboden verlaufende Oberseite zu bekommen, und nach Einfüllen des zweiten Vorgemischs zum fertigen Formkörper endverpreßt. Bei drei- oder mehrschichtigen Formkörpern erfolgt nach jeder Vorgemisch-Zugabe eine weitere Vorverpressung, bevor nach Zugabe des letzten Vorgemischs der Formkörper endverpreßt wird. Vorzugsweise ist die vorstehend beschriebene Kavität im Basisformkörper eine Mulde, so daß bevorzugte Ausführungsformen des ersten erfindungsgemäßen Verfahrens dadurch gekennzeichnet sind, daß mehrschichtige Formkörper, die eine Mulde aufweisen, in an sich bekannter Weise hergestellt werden, indem mehrere unterschiedliche teilchenförmige Vorgemische aufeinander gepreßt werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper erfolgt zunächst durch das trockene Vermischen der Bestandteile, die ganz oder teilweise vorgranuliert sein können, und anschließendes Informbringen, insbesondere Verpressen zu Tabletten, wobei auf herkömmliche Verfahren zurückgegriffen werden kann. Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper wird das Vorgemisch in einer sogenannten Matrize zwischen zwei Stempeln zu einem festen Komprimat verdichtet. Dieser Vorgang, der im folgenden kurz als Tablettierung bezeichnet wird, gliedert sich in vier Abschnitte: Dosierung, Verdichtung (elastische Verformung), plastische Verformung und Ausstoßen.

Zunächst wird das Vorgemisch in die Matrize eingebracht, wobei die Füllmenge und damit das Gewicht und die Form des entstehenden Formkörpers durch die Stellung des unteren Stempels und die Form des Preßwerkzeugs bestimmt werden. Die gleichbleibende Dosierung auch bei hohen Formkörperdurchsätzen wird vorzugsweise über eine volumetrische Dosierung des Vorgemischs erreicht. Im weiteren Verlauf der Tablettierung berührt der Oberstempel das Vorgemisch und senkt sich weiter in Richtung des Unterstempels ab. Bei dieser Verdichtung werden die Partikel des Vorgemisches näher

aneinander gedrückt, wobei das Hohlraumvolumen innerhalb der Füllung zwischen den Stempeln kontinuierlich abnimmt. Ab einer bestimmten Position des Oberstempels (und damit ab einem bestimmten Druck auf das Vorgemisch) beginnt die plastische Verformung, bei der die Partikel zusammenfließen und es zur Ausbildung des Formkörpers kommt. Je nach den physikalischen Eigenschaften des Vorgemisches wird auch ein Teil der Vorgemischpartikel zerdrückt und es kommt bei noch höheren Drücken zu einer Sinterung des Vorgemischs. Bei steigender Preßgeschwindigkeit, also hohen Durchsatzmengen, wird die Phase der elastischen Verformung immer weiter verkürzt, so daß die entstehenden Formkörper mehr oder minder große Hohlräume aufweisen können. Im letzten Schritt der Tablettierung wird der fertige Formkörper durch den Unterstempel aus der Matrize herausgedrückt und durch nachfolgende Transporteinrichtungen weggeführt. Zu diesem Zeitpunkt ist lediglich das Gewicht des Formkörpers endgültig festgelegt, da die Preßlinge aufgrund physikalischer Prozesse (Rückdehnung, kristallographische Effekte, Abkühlung etc.) ihre Form und Größe noch ändern können.

Die Tablettierung erfolgt in handelsüblichen Tablettenpressen, die prinzipiell mit Einfach- oder Zweifachstempeln ausgerüstet sein können. Im letzteren Fall wird nicht nur der Oberstempel zum Druckaufbau verwendet, auch der Unterstempel bewegt sich während des Preßvorgangs auf den Oberstempel zu, während der Oberstempel nach unten drückt. Für kleine Produktionsmengen werden vorzugsweise Exzentertablettenpressen verwendet, bei denen der oder die Stempel an einer Exzenter Scheibe befestigt sind, die ihrerseits an einer Achse mit einer bestimmten Umlaufgeschwindigkeit montiert ist. Die Bewegung dieser Preßstempel ist mit der Arbeitsweise eines üblichen Viertaktmotors vergleichbar.

Die Verpressung kann mit je einem Ober- und Unterstempel erfolgen, es können aber auch mehrere Stempel an einer Exzenter Scheibe befestigt sein, wobei die Anzahl der Matrizenbohrungen entsprechend erweitert ist. Die Durchsätze von Exzenterpressen variieren je nach Typ von einigen hundert bis maximal 3000 Tabletten pro Stunde.

Für größere Durchsätze wählt man Rundlauftablettenpressen, bei denen auf einem sogenannten Matrizenstisch eine größere Anzahl von Matrizen kreisförmig angeordnet ist. Die Zahl der Matrizen variiert je nach Modell zwischen 6 und 55, wobei auch größere Matrizen im Handel erhältlich sind. Jeder Matrize auf dem Matrizenstisch ist ein Ober- und Unterstempel zugeordnet, wobei wiederum der Preßdruck aktiv nur durch den Ober- bzw. Unterstempel, aber auch durch beide Stempel aufgebaut werden kann. Der Matrizenstisch und die Stempel bewegen sich um eine gemeinsame senkrecht stehende Achse, wobei die Stempel mit Hilfe schienentartiger Kurvenbahnen während des Umlaufs in die Positionen für Befüllung, Verdichtung, plastische Verformung und Ausstoß gebracht werden. An den Stellen, an denen eine besonders gravierende Anhebung bzw. Absenkung der Stempel erforderlich ist (Befüllen, Verdichten, Ausstoßen), werden diese Kurvenbahnen durch zusätzliche Niederdruckstücke, Niederzugschienen und Aushebebahnen unterstützt. Die Befüllung der Matrize erfolgt über eine starr angeordnete Zufuhreinrichtung, den sogenannten Füllschuh, der mit einem Vorratsbehälter für das Vorgemisch verbunden ist. Der Preßdruck auf das Vorgemisch ist über die Preßwege für Ober- und Unterstempel individuell einstellbar, wobei der Druckaufbau durch das Vorbeigehen der Stempelschaftköpfe an verstellbaren Druckrollen geschieht.

Rundlaufpressen können zur Erhöhung des Durchsatzes auch mit zwei Füllschuhen versehen werden, wobei zur Herstellung einer Tablette nur noch ein Halbkreis durchlaufen werden muß. Zur Herstellung zwei- und mehrschichtiger Formkörper werden mehrere Füllschuhe hintereinander angeordnet, ohne daß die leicht angepreßte erste Schicht vor der weiteren Befüllung ausgestoßen wird. Durch geeignete Prozeßführung sind auf diese Weise auch Mantel- und Punkttabletten herstellbar, die einen zwiebelschalenartigen Aufbau haben, wobei im Falle der Punkttabletten die Oberseite des Kerns bzw. der Kernschichten nicht überdeckt wird und somit sichtbar bleibt. Auch Rundlauftablettenpressen sind mit Einfach- oder Mehrfachwerkzeugen ausrüstbar, so daß beispielsweise ein äußerer Kreis mit 50 und ein innerer Kreis mit 35 Bohrungen gleichzeitig zum Verpressen benutzt werden. Die Durchsätze moderner Rundlauftablettenpressen betragen über eine Million Formkörper pro Stunde.

Bei der Tablettierung mit Rundläuferpressen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Tablettierung mit möglichst geringen Gewichtsschwankungen der Tablette durchzuführen. Auf diese Weise lassen sich auch die Härteschwankungen der Tablette reduzieren. Geringe Gewichtsschwankungen können auf folgende Weise erzielt werden:

- Verwendung von Kunststoffeinlagen mit geringen Dickentoleranzen
- Geringe Umdrehungszahl des Rotors
- Große Füllschuhe
- Abstimmung des Füllschuhflügeldrehzahl auf die Drehzahl des Rotors
- Füllschuh mit konstanter Pulverhöhe
- Entkopplung von Füllschuh und Pulvervorlage.

Zur Verminderung von Stempelanbackungen bieten sich sämtliche aus der Technik bekannte Antihafbeschichtungen an. Besonders vorteilhaft sind Kunststoffbeschichtungen, Stoffeinlagen oder Kunststoffstempel. Auch drehende Stempel haben sich als vorteilhaft erwiesen, wobei nach Möglichkeit Ober- und Unterstempel drehbar ausgeführt sein sollten. Bei drehenden Stempeln kann auf eine Stoffeinlage in der Regel verzichtet werden. Hier sollten die Stempeloberflächen elektropoliert sein.

Es zeigte sich weiterhin, daß lange Preßzeiten vorteilhaft sind. Diese können mit Druckschienen, mehreren Druckrollen oder geringen Rotordrehzahlen eingestellt werden. Da die Härteschwankungen der Tablette durch die Schwankungen der Preßkräfte verursacht werden, sollten Systeme angewendet werden, die die Preßkraft begrenzen. Hier können elastische Stempel, pneumatische Kompensatoren oder federnde Elemente im Kraftweg eingesetzt werden. Auch kann die Druckrolle federnd ausgeführt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignete Tablettiermaschinen sind beispielsweise erhältlich bei den Firmen Apparatebau Holzwarth GbR, Asperg, Wilhelm Fette GmbH, Schwarzenbek, Hofer GmbH, Weil, Horn & Noack Pharmatechnik GmbH, Worms, IMA Verpackungssysteme GmbH Viersen, KILIAN, Köln, KOMAGE, Kell am See, KORSCH Pressen AG, Berlin, sowie Romaco GmbH, Worms. Weitere Anbieter sind beispielsweise Dr. Herbert Pete, Wien (AU), Mapag Maschinenbau AG, Bern (CH), BWI Manesty, Liverpool (GB), I. Holand Ltd., Nottingham (GB),

Courtoy N. V., Halle (BE/LU) sowie Mediopharm Kamnik (SI). Besonders geeignet ist beispielsweise die Hydraulische Doppeldruckpresse HPF 630 der Firma LAEIS, D. Tablettierwerkzeuge sind beispielsweise von den Firmen Adams Tablettierwerkzeuge, Dresden, Wilhelm Fett GmbH, Schwarzenbek, Klaus Hammer, Solingen, Herber % Söhne GmbH, Hamburg, Hofer GmbH, Weil, Horn & Noack, Pharmatechnik GmbH, Worms, Ritter Pharamatechnik GmbH, Hamburg, Romaco, GmbH, Worms und Notter Werkzeugbau, Tamm erhältlich. Weitere Anbieter sind z. B. die Senss AG, Reinach (CH) und die Medicopharm, Kamnik (SI).

Die Formkörper können dabei – wie bereits weiter oben erwähnt – in vorbestimmter Raumform und vorbestimmter Größe gefertigt werden. Als Raumform kommen praktisch alle sinnvoll handhabbaren Ausgestaltungen in Betracht, beispielsweise also die Ausbildung als Tafel, die Stab- bzw. Barrenform, Würfel, Quader und entsprechende Raumelemente mit ebenen Seitenflächen sowie insbesondere zylinderförmige Ausgestaltungen mit kreisförmigem oder ovalem Querschnitt. Diese letzte Ausgestaltung erfaßt dabei die Darbietungsform von der Tablette bis zu kompakten Zylinderstücken mit einem Verhältnis von Höhe zu Durchmesser oberhalb 1.

Ein weiterer bevorzugter Formkörper, der hergestellt werden kann, hat eine platten- oder tafelförmige Struktur mit abwechselnd dicken langen und dünnen kurzen Segmenten, so daß einzelne Segmente von diesem "Riegel" an den Sollbruchstellen, die die kurzen dünnen Segmente darstellen, abgebrochen und in die Maschine eingegeben werden können. Dieses Prinzip des "riegelförmigen" Formkörperwaschmittels kann auch in anderen geometrischen Formen, beispielsweise senkrecht stehenden Dreiecken, die lediglich an einer ihrer Seiten längsseits miteinander verbunden sind, verwirklicht werden.

Möglich ist es aber auch, daß die verschiedenen Komponenten nicht zu einer einheitlichen Tablette verpreßt werden, sondern daß Formkörper erhalten werden, die mehrere Schichten, also mindestens zwei Schichten, aufweisen. Dabei ist es auch möglich, daß diese verschiedenen Schichten unterschiedliche Lösegeschwindigkeiten aufweisen. Hieraus können vorteilhafte anwendungstechnische Eigenschaften der Formkörper resultieren. Falls beispielsweise Komponenten in den Formkörpern enthalten sind, die sich wechselseitig negativ beeinflussen, so ist es möglich, die eine Komponente in der schneller löslichen Schicht zu integrieren und die andere Komponente in eine langsamer lösliche Schicht einzuarbeiten, so daß die erste Komponente bereits abreagiert hat, wenn die zweite in Lösung geht. Der Schichtaufbau der Formkörper kann dabei sowohl stapelartig erfolgen, wobei ein Lösungsvorgang der inneren Schicht(en) an den Kanten des Formkörpers bereits dann erfolgt, wenn die äußeren Schichten noch nicht vollständig gelöst sind, es kann aber auch eine vollständige Umhüllung der inneren Schicht(en) durch die jeweils weiter außen liegende(n) Schicht(en) erreicht werden, was zu einer Verhinderung der frühzeitigen Lösung von Bestandteilen der inneren Schicht(en) führt.

In einer weiter bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht ein Formkörper aus mindestens drei Schichten, also zwei äußeren und mindestens einer inneren Schicht, wobei mindestens in einer der inneren Schichten ein Peroxy-Bleichmittel enthalten ist, während beim stapelförmigen Formkörper die beiden Deckschichten und beim hüllenförmigen Formkörper die äußersten Schichten jedoch frei von Peroxy-Bleichmittel sind. Weiterhin ist es auch möglich, Peroxy-Bleichmittel und gegebenenfalls vorhandene Bleichaktivatoren und/oder Enzyme räumlich in einem Formkörper voneinander zu trennen. Derartige mehrschichtige Formkörper weisen den Vorteil auf, daß sie nicht nur über eine Einspülkammer oder über eine Dosiervorrichtung, welche in die Waschflotte gegeben wird, eingesetzt werden können; vielmehr ist es in solchen Fällen auch möglich, den Formkörper im direkten Kontakt zu den Textilien in die Maschine zu geben, ohne daß Verfleckungen durch Bleichmittel und dergleichen zu befürchten wären.

Bevorzugte erfindungsgemäße Verfahren sind – völlig analog zu den bevorzugten Portionen – dadurch gekennzeichnet, daß als Beschichtungsmaterial für die zweite abgemessene Menge in Form eines Preßkörpers Aminogruppen-haltige Polymere, vorzugsweise Copolymere von basischen Monomeren wie Dialkylaminoalkyl(meth)acrylate mit Acrylsäureestern eingesetzt werden.

Auch Verfahren, bei denen als Beschichtungsmaterials ampholytische Polymere, vorzugsweise Copolymere von basischen Monomeren wie Dialkylaminoalkyl(meth)acrylate mit substituierten oder unsubstituierten Acrylsäuren und/oder (Math)acrylsäuren, eingesetzt werden, sind bevorzugt.

Die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittelportionen können nach der Herstellung verpackt werden, wobei sich der Einsatz bestimmter Verpackungssysteme besonders bewährt hat, da diese Verpackungssysteme einerseits die Lagerstabilität der Inhaltsstoffe erhöhen, andererseits überraschenderweise aber im Falle der Kern/Muldenformkörper auch die Langzeithaftung der Muldenfüllung deutlich verbessern. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Kombination aus (einer) Wasch- oder Reinigungsmittelportion(en) nach einem der Ansprüche 20 bis 32 und einem die Wasch- oder Reinigungsmittelportion(en) enthaltenden Verpackungssystem, wobei das Verpackungssystem eine Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate von 0,1 g/m²/Tag bis weniger als 20 g/m²/Tag aufweist, wenn das Verpackungssystem bei 23°C und einer relativen Gleichgewichtsfeuchtigkeit von 85% gelagert wird.

Das Verpackungssystem der Kombination aus Wasch- und Reinigungsmittelformkörper(n) und Verpackungssystem weist erfindungsgemäß eine Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate von 0,1 g/m²/Tag bis weniger als 20 g/m²/Tag auf, wenn das Verpackungssystem bei 23°C und einer relativen Gleichgewichtsfeuchtigkeit von 85% gelagert wird. Die genannten Temperatur- und Feuchtigkeitsbedingungen sind die Prüfbedingungen, die in der DIN-Norm 53 122 genannt werden, wobei laut DIN 53 122 minimale Abweichungen zulässig sind (23 ± 1°C, 85 ± 2% rel. Feuchte). Die Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate eines gegebenen Verpackungssystems bzw. Materials läßt sich nach weiteren Standardmethoden bestimmen und ist beispielsweise auch im ASTM-Standard E-96-53T ("Test for measuring Water Vapor transmission of Materials in Sheet form") und im TAPPI Standard T464 m-45 ("Water Vapor Permeability of Sheet Materials at high temperature and Humidity") beschrieben. Das Meßprinzip gängiger Verfahren beruht dabei auf der Wasseraufnahme von wasserfreiem Calciumchlorid, welches in einem Behälter in der entsprechenden Atmosphäre gelagert wird, wobei der Behälter an der Oberseite mit dem zu testenden Material verschlossen ist. Aus der Oberfläche des Behälters, die mit dem zu testenden Material verschlossen ist (Permeationsfläche), der Gewichtszunahme des Calciumchlorids und der Expositionszeit läßt sich die Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate nach

$$FDDR = \frac{24 \cdot 10000}{A} \cdot \frac{x}{y} [g/m^2/24h]$$

berechnen, wobei A die Fläche des zu testenden Materials in cm², x die Gewichtszunahme des Calciumchlorids in g und y die Expositionszeit in h bedeutet.

Die relative Gleichgewichtsfeuchtigkeit, oft als "relative Luftfeuchtigkeit" bezeichnet, beträgt bei der Messung der Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate im Rahmen der vorliegenden Erfindung 85% bei 23°C. Die Aufnahmefähigkeit von Luft für Wasserdampf steigt mit der Temperatur bis zu einem jeweiligen Höchstgehalt, dem sogenannten Sättigungsgehalt, an und wird in g/m³ angegeben. So ist beispielsweise 1 m³ Luft von 17° mit 14,4 g Wasserdampf gesättigt, bei einer Temperatur von 11° liegt eine Sättigung schon mit 10 g Wasserdampf vor. Die relative Luftfeuchtigkeit ist das in Prozent ausgedrückte Verhältnis des tatsächlich vorhandenen Wasserdampf-Gehalts zu dem der herrschenden Temperatur entsprechenden Sättigungs-Gehalt. Enthält beispielsweise Luft von 17° 12 g/m³ Wasserdampf, dann ist die relative Luftfeuchtigkeit = (12/14,4) · 100 = 83%. Kühlt man diese Luft ab, dann wird die Sättigung (100% r. L.) beim sogenannten Taupunkt (im Beispiel: 14°) erreicht, d. h., bei weiterem Abkühlen bildet sich ein Niederschlag in Form von Nebel (Tau). Zur quantitativen Bestimmung der Feuchtigkeit benutzt man Hygrometer und Psychrometer.

Die relative Gleichgewichtsfeuchtigkeit von 85% bei 23°C läßt sich beispielsweise in Laborkammern mit Feuchtigkeitskontrolle je nach Gerätetyp auf ± 2% r. L. genau einstellen. Auch über gesättigten Lösungen bestimmter Salze bilden sich in geschlossenen Systemen bei gegebener Temperatur konstante und wohldefinierte relative Luftfeuchtigkeiten aus, die auf dem Phasen-Gleichgewicht zwischen Partialdruck des Wassers, gesättigter Lösung und Bodenkörper beruhen.

Die erfindungsgemäßen Kombinationen aus Wasch- und Reinigungsmittelformkörper und Verpackungssystem können selbstverständlich ihrerseits in Sekundärverpackungen, beispielsweise Kartonagen oder Trays, verpackt werden, wobei an die Sekundärverpackung keine weiteren Anforderungen gestellt werden müssen. Die Sekundärverpackung ist demnach möglich, aber nicht notwendig.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Kombinationen sind dadurch gekennzeichnet, daß das Verpackungssystem eine Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate von 0,5 g/m²/Tag bis weniger als 15 g/m²/Tag aufweist.

Das Verpackungssystem der erfindungsgemäßen Kombination umschließt je nach Ausführungsform der Erfindung eine oder mehrere Wasch- und Reinigungsmittelportion(en). Es ist dabei erfindungsgemäß bevorzugt, entweder eine Portion derart zu gestalten, daß er eine Anwendungseinheit des Wasch- und Reinigungsmittels umfaßt, und diese Portion einzeln zu verpacken, oder die Zahl an Portionen in eine Verpackungseinheit einzupacken, die in Summe eine Anwendungseinheit umfaßt. Bei einer Solldosierung von 80 g Wasch- und Reinigungsmittel ist es also erfindungsgemäß beispielsweise möglich, einen 80 g schweren Wasch- und Reinigungsmittelformkörper herzustellen und einzeln zu verpacken, es ist erfindungsgemäß aber auch möglich, zwei je 40 g schwere Wasch- und Reinigungsmittelformkörper in eine Verpackung einzupacken, um zu einer erfindungsgemäßen Kombination zu gelangen. Dieses Prinzip läßt sich selbstverständlich erweitern, so daß erfindungsgemäß Kombinationen auch drei, vier, fünf oder noch mehr Wasch- und Reinigungsmittelformkörper in einer Verpackungseinheit enthalten können. Selbstverständlich können zwei oder mehr Formkörper in einer Verpackung unterschiedliche Zusammensetzungen aufweisen. Auf diese Weise ist es möglich, bestimmte Komponenten räumlich voneinander zu trennen, um beispielsweise Stabilitätsprobleme zu vermeiden.

Das Verpackungssystem der erfindungsgemäßen Kombination kann aus den unterschiedlichsten Materialien bestehen und beliebige äußere Formen annehmen. Aus ökonomischen Gründen und aus Gründen der leichteren Verarbeitbarkeit sind allerdings Verpackungssysteme bevorzugt, bei denen das Verpackungsmaterial ein geringes Gewicht hat, leicht zu verarbeiten und kostengünstig ist. In erfindungsgemäß bevorzugten Kombinationen besteht das Verpackungssystem aus einem Sack oder Beutel aus einschichtigem oder laminiertem Papier und/oder Kunststoffolie.

Dabei können die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper unsortiert, d. h. als lose Schüttung, in einen Beutel aus den genannten Materialien gefüllt werden. Es ist aber aus ästhetischen Gründen und zur Sortierung der Kombinationen in Sekundärverpackungen bevorzugt, die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper einzeln oder zu mehreren sortiert in Säcke oder Beutel zu füllen. Für einzelne Anwendungseinheiten der Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, die sich in einem Sack oder Beutel befinden, hat sich in der Technik der Begriff "flow pack" eingebürgert. Solche "flow packs" können dann – wiederum vorzugsweise sortiert – optional in Umverpackungen verpackt werden, was die kompakte Angebotsform des Formkörpers unterstreicht.

Die bevorzugt als Verpackungssystem einzusetzenden Säcke bzw. Beutel aus einschichtigem oder laminiertem Papier bzw. Kunststoffolie können auf die unterschiedlichste Art und Weise gestaltet werden, beispielsweise als aufgeblähte Beutel ohne Mittelnahse oder als Beutel mit Mittelnahse, welche durch Hitze (Heißverschmelzen), Klebstoffe oder Klebebänder verschlossen werden. Einschichtige Beutel- bzw. Sackmaterialien sind die bekannten Papiere, die gegebenenfalls imprägniert sein können, sowie Kunststoffolien, welche gegebenenfalls coextrudiert sein können. Kunststoffolien, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Verpackungssystem eingesetzt werden können, sind beispielsweise in Hans Dominichhaus "Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften", 3. Auflage, VDI Verlag, Düsseldorf, 1988, Seite 193, angegeben. Die dort gezeigte Abb. 111 gibt gleichzeitig Anhaltspunkte zur Wasserdampfdurchlässigkeit der genannten Materialien.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugte Kombinationen enthalten als Verpackungssystem einen Sack oder Beutel aus einschichtiger oder laminierter Kunststoffolie mit einer Dicke von 10 bis 200 µm, vorzugsweise von 20 bis 100 µm und insbesondere von 25 bis 50 µm.

Obwohl es möglich ist, neben den genannten Folien bzw. Papieren auch wachsbeschichtete Papiere in Form von Kartonagen als Verpackungssystem für die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper einzusetzen, ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt, wenn das Verpackungssystem keine Kartons aus wachsbeschichtetem Papier umfaßt. Der Begriff "Verpackungssystem" kennzeichnet dabei im Rahmen der vorliegenden Erfindung immer die Primärverpackung der Formkörper, d. h. die Verpackung, die an ihrer Innenseite direkt mit der Formkörperoberfläche in Kontakt ist.

An eine optionale Sekundärverpackung werden keinerlei Anforderungen gestellt, so daß hier alle üblichen Materialien und Systeme eingesetzt werden können.

Wie bereits weiter oben erwähnt, enthalten die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper der erfindungsgemäßen Kombination je nach ihrem Verwendungszweck weitere Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln in variierenden Mengen. Unabhängig vom Verwendungszweck der Formkörper ist es erfindungsgemäß bevorzugt, daß der bzw. die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper eine relative Gleichgewichtsfeuchtigkeit von weniger als 30% bei 35°C aufweist/aufweisen.

Die relative Gleichgewichtsfeuchtigkeit der Wasch- und Reinigungsmittelformkörper kann dabei nach gängigen Methoden bestimmt werden, wobei im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen folgende Vorgehensweise gewählt wurde: Ein wasserundurchlässiges 1-Liter-Gefäß mit einem Deckel, welcher eine verschließbare Öffnung für das Einbringen von Proben aufweist, wurde mit insgesamt 300 g Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern befüllt und 24 h bei konstant 23°C gehalten, um eine gleichmäßige Temperatur von Gefäß und Substanz zu gewährleisten. Der Wasserdampfdruck im Raum über den Formkörpern kann dann mit einem Hygrometer (Hygrotest 6100, Testoterm Ltd., England) bestimmt werden. Der Wasserdampfdruck wird nun alle 10 Minuten gemessen, bis zwei aufeinanderfolgende Werte keine Abweichung zeigen (Gleichgewichtsfeuchtigkeit). Das o. g. Hygrometer erlaubt eine direkte Anzeige der aufgenommenen Werte in % relativer Feuchtigkeit.

Ebenfalls bevorzugt sind Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Kombination, bei denen das Verpackungssystem wiederverschließbar ausgeführt ist. Auch Kombinationen, bei denen das Verpackungssystem eine Microperforation aufweist, lassen sich erfindungsgemäß mit Vorzug realisieren.

Patentansprüche

1. Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion, insbesondere zur Beschickung einer Wasch- oder Geschirrspülmaschine für einen in einer wäßrigen Phase stattfindenden Programmlauf, enthaltend

- eine erste abgemessene Menge einer wasch- oder reinigungsaktiven Zubereitung, die in einem zeitlich früher ablaufenden Wasch- oder Spülgang eingesetzt wird;
- eine zweite abgemessene Menge einer wasch- oder reinigungsaktiven Zubereitung, die in einem zeitlich später ablaufenden Wasch- oder Spülgang eingesetzt wird,

wobei die zweite abgemessene Menge unter den Bedingungen des zeitlich früher ablaufenden Wasch- oder Spülgangs gegen vorzeitige Auflösung geschützt ist.

2. Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite abgemessene Menge unter den pH-Bedingungen des zeitlich früher ablaufenden Wasch- oder Spülgangs gegen vorzeitige Auflösung geschützt ist.

3. Wasch- oder Reinigungsmittelportion nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite abgemessene Menge durch ein gewünschtenfalls mehrschichtiges Material gegen vorzeitige Auflösung geschützt ist.

4. Wasch- oder Reinigungsmittelportion nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite abgemessene Menge einer wasch- oder reinigungsaktiven Zubereitung ein Preßkörper ist.

5. Wasch- oder Reinigungsmittelportion nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite abgemessene Menge einer wasch- oder reinigungsaktiven Zubereitung Tensid(e), vorzugsweise nichtionische(s) Tensid(e) in Mengen von 0,5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 2,5 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt von 5 bis 60 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf die zweite abgemessene Menge, enthält.

6. Wasch- oder Reinigungsmittelportion nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite abgemessene Menge einer wasch- oder reinigungsaktiven Zubereitung Avivagemittel, vorzugsweise kationische(s) Tensid(e) in Mengen von 0,5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 2,5 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt von 5 bis 60 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf die zweite abgemessene Menge, enthält.

7. Wasch- oder Reinigungsmittelportion nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite abgemessene Menge einer wasch- oder reinigungsaktiven Zubereitung Bleichmittel, vorzugsweise Natriumpercarbonat und/oder Halogenbleichmittel in Mengen von 0,5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 2,5 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt von 5 bis 60 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf die zweite abgemessene Menge, enthält.

8. Wasch- oder Reinigungsmittelportion nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite abgemessene Menge einer wasch- oder reinigungsaktiven Zubereitung Acidifizierungsmittel, vorzugsweise aus der Gruppen der organischen Di- und/oder Tricarbonsäuren unter besonderer Bevorzugung von Citronensäure, in Mengen von 0,5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 2,5 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt von 5 bis 60 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf die zweite abgemessene Menge, enthält.

9. Wasch- oder Reinigungsmittelportion nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die erste abgemessene Menge und die zweite abgemessene Menge denselben Wirkstoff in unterschiedlichen Mengen enthalten.

10. Wasch- oder Reinigungsmittelportion nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite abgemessene Menge aus

- e) 30 bis 90 Gew.-% eines oder mehrerer Trägermaterialien,
- f) 5 bis 40 Gew.-% einer oder mehrerer Hüllsubstanzen mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 30°C,
- g) 5 bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer Aktivstoffe sowie
- h) 0 bis 10 Gew.-% weiteren Wirk- und Hilfsstoffen

besteht.

11. Wasch- oder Reinigungsmittelportion nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Hüllsubstanz Paraffin(e) oder Polyalkylenglycole, insbesondere Polyethylenglycole in der zweiten abgemessenen Menge enthalten sind.
12. Wasch- oder Reinigungsmittelportion nach einem der Ansprüche 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite abgemessene Menge als Aktivstoffe nichtionische(s) Tensid(e) und/oder Bleichmittel und/oder Bleichaktivatoren und/oder Enzym(e) und/oder Korrosionsinhibitoren und/oder Duftstoffe und/oder Acidifizierungsmittel und/oder wasserenthärtende Substanzen und/oder Komplexbildner enthält. 5
13. Wasch- oder Reinigungsmittelportion nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite abgemessene Menge
- d) 40 bis 99,5 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 97,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 bis 95 Gew.-% und insbesondere 70 bis 90 Gew.-% einer oder mehrerer Hüllsubstanz(en), die einen Schmelzpunkt oberhalb von 30°C aufweist/aufweisen, 10
 - e) 0,5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 2,5 bis 30 Gew.-% und insbesondere 5 bis 25 Gew.-% einer oder mehreren in der/den Hüllsubstanz(en) dispergierten flüssigen Enzymzubereitung(en) sowie 15
 - f) 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 10 Gew.-% und insbesondere 0 bis 5 Gew.-% weiterer Trägermaterialien, Hilfs- und/oder Wirkstoffe
- enthält.
14. Wasch- oder Reinigungsmittelportion nach einem der Ansprüche 3 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite abgemessene Menge mit einem Aminogruppen-haltigen Polymer, vorzugsweise einem Copolymer von basischen Monomeren wie Dialkylaminoalkyl(meth)acrylate mit Acrylsäureestern, überzogen ist. 20
15. Wasch- oder Reinigungsmittelportion nach einem der Ansprüche 3 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite abgemessene Menge mit einem ampholytischen Polymer, vorzugsweise einem Copolymer von basischen Monomeren wie Dialkylaminoalkyl(meth)acrylate mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und/oder deren Ester mit aliphatischen C₁- bis C₈-Alkoholen, überzogen ist. 25
16. Wasch- oder Reinigungsmittelportion nach einem der Ansprüche 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß die beschichtete zweite abgemessene Menge eine weitere Beschichtung aufweist, die vorzugsweise ausgewählt ist aus Polyvinylacetat und/oder Polyvinylalkohol sowie den bei > 50°C schmelzenden Substanzen, vorzugsweise Paraffinen und/oder Polyethylenglycolen.
17. Wasch- oder Reinigungsmittelportion nach einem der Ansprüche 2 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest die zweite abgemessene Menge der waschaktiven Zubereitung von einem bei einem pH-Wert unterhalb des pH-Werts des früheren Wasch- oder Reinigungsgangs wasserlöslichen Material umfaßt ist. 30
18. Wasch- oder Reinigungsmittelportion nach einem der Ansprüche 2 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite abgemessene Menge mit einem Material beschichtet ist, das die abgemessene Menge bei pH-Werten oberhalb von 11, vorzugsweise oberhalb von 10 und insbesondere oberhalb von 9 gegen Auflösung im zeitlich früher ablaufenden Wasch- oder Reinigungsgang schützt. 35
19. Wasch- oder Reinigungsmittelportion nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung die zweite abgemessene Menge bei pH-Werten unterhalb von 6, vorzugsweise unterhalb von 7 und insbesondere unterhalb von 8 nicht gegen Auflösung schützt.
20. Wasch- oder Reinigungsmittelportion nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die erste abgemessene Menge ein Preßkörper ("Basisformkörper") ist. 40
21. Wasch- oder Reinigungsmittelportion nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper mindestens eine Kavität aufweist, in die die zweite abgemessene Menge eingefügt werden kann.
22. Wasch- oder Reinigungsmittelportion nach einem der Ansprüche 20 oder 21, dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper eine Dichte oberhalb von 1000 gdm⁻³, vorzugsweise oberhalb von 1025 gdm⁻³, besonders bevorzugt oberhalb von 1050 gdm⁻³ und insbesondere oberhalb von 1100 gdm⁻³ aufweist. 45
23. Wasch- oder Reinigungsmittelportion nach einem der Ansprüche 20 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper Gerüststoffe in Mengen von 1 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt von 10 bis 90 Gew.-% und insbesondere von 20 bis 85 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers, enthält. 50
24. Wasch- oder Reinigungsmittelportion nach einem der Ansprüche 20 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper Phosphat(e), vorzugsweise Alkalimetallphosphat(e), besonders bevorzugt Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat), in Mengen von 20 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 25 bis 75 Gew.-% und insbesondere von 30 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers, enthält. 55
25. Wasch- oder Reinigungsmittelportion nach einem der Ansprüche 20 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper Carbonat(e) und/oder Hydrogencarbonat(e), vorzugsweise Alkalicarbonat, besonders bevorzugt Natriumcarbonat, in Mengen von 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 7,5 bis 40 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers, enthält.
26. Wasch- oder Reinigungsmittelportion nach einem der Ansprüche 20 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper Silikat(e), vorzugsweise Alkalisilikate, besonders bevorzugt kristalline oder amorphe Alkalidisilikate, in Mengen von 10 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 50 Gew.-% und insbesondere von 20 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers, enthält. 60
27. Wasch- oder Reinigungsmittelportion nach einem der Ansprüche 20 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper Gesamttensidgehalte unterhalb von 5 Gew.-%, vorzugsweise unterhalb von 4 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb von 3 Gew.-% und insbesondere unterhalb von 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers, aufweist. 65
28. Wasch- oder Reinigungsmittelportion nach einem der Ansprüche 20 bis 27, dadurch gekennzeichnet, daß der

Basisformkörper Bleichmittel aus der Gruppe der Sauerstoff- oder Halogen-Bleichmittel, insbesondere der Chlorbleichmittel, unter besonderer Bevorzugung von Natriumperborat und Natriumpercarbonat, in Mengen von 2 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 20 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers, enthält.

29. Wasch- oder Reinigungsmittelportion nach einem der Ansprüche 20 bis 28, dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper Bleichaktivatoren aus den Gruppen der mehrfach acylierten Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), der N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), der acylierten Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS) und n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA), in Mengen von 0,25 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 10 Gew.-% und insbesondere von 1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers, enthält.

30. Wasch- oder Reinigungsmittelportion nach einem der Ansprüche 20 bis 29, dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper Silberschutzmittel aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe, besonders bevorzugt Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol, in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 4 Gew.-% und insbesondere von 0,5 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers, enthält.

31. Wasch- oder Reinigungsmittelportion nach einem der Ansprüche 20 bis 30, dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper weiterhin einen oder mehrere Stoffe aus den Gruppen der Enzyme, Korrosionsinhibitoren, Belagsinhibitoren, Cobuilder, Farb- und/oder Duftstoffe in Gesamtmengen von 6 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 7,5 bis 25 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers, enthält.

32. Wasch- oder Reinigungsmittelportion nach einem der Ansprüche 21 bis 31, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite abgemessene Menge ein beschichteter, vorzugsweise mehrfach beschichteter Preßkörper ist, welcher in die Kavität des Basisformkörpers eingeklebt vorliegt.

33. Verfahren zur Herstellung von Wasch- oder Reinigungsmittelformkörpern mit kontrollierter Wirkstofffreisetzung, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Preßkörper aus wasch- oder reinigungsaktiver Zubereitung mit einem Polymer beschichtet und auf bzw. in einen Preßkörper aus wasch- oder reinigungsaktiver Zubereitung klebt.

34. Verfahren nach Anspruch 33, dadurch gekennzeichnet, daß als Beschichtungsmaterial Aminogruppen-haltige Polymere, vorzugsweise Copolymere von basischen Monomeren wie Dialkylaminoalkyl(meth)acrylate mit Acrylsäureestern eingesetzt werden.

35. Verfahren nach einem der Ansprüche 33 oder 34, dadurch gekennzeichnet, daß als Beschichtungsmaterials ampholytische Polymere, vorzugsweise Copolymere von basischen Monomeren wie Dialkylaminoalkyl(meth)acrylate mit substituierten oder unsubstituierten Acrylsäuren und/oder (Math)acrylsäuren, eingesetzt werden.

36. Kombination aus (einer) Wasch- oder Reinigungsmittelportion(en) nach einem der Ansprüche 20 bis 32 und einem die Wasch- oder Reinigungsmittelportion(en) enthaltenden Verpackungssystem, dadurch gekennzeichnet, daß das Verpackungssystem eine Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate von 0,1 g/m²/Tag bis weniger als 20 g/m²/Tag aufweist, wenn das Verpackungssystem bei 23°C und einer relativen Gleichgewichtsfeuchtigkeit von 85% gelagert wird.

37. Kombination nach Anspruch 36, dadurch gekennzeichnet, daß das Verpackungssystem eine Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate von 0,5 g/m²/Tag bis weniger als 15 g/m²/Tag aufweist.

38. Kombination nach einem der Ansprüche 36 oder 37, dadurch gekennzeichnet, daß das Verpackungssystem aus einem Sack oder Beutel aus einschichtigem oder laminiertem Papier und/oder Kunststoffolie besteht.

39. Kombination nach Anspruch 38, dadurch gekennzeichnet, daß das Verpackungssystem aus einem Sack oder Beutel aus einschichtiger oder laminiertem Kunststoffolie mit einer Dicke von 10 bis 200 µm, vorzugsweise von 20 bis 100 µm und insbesondere von 25 bis 50 µm besteht.

40. Kombination nach einem der Ansprüche 36 bis 39, dadurch gekennzeichnet, daß das Verpackungssystem keine Kartons aus wachsbeschichtetem Papier umfaßt.